أساسيات الكيمياء الفيزيائية

إعداد

أ.د.عبدالعليم سليمان أبو المجد   أ.د. فاطمة حافظ كمال محمد

بسم الله الرحمن الرحيم

أساسيات الكيمياء الفيزيائية

الكتـــــاب : أساسيات الكيمياء الفيزيائية

المؤلـــــف : أ.د. عبد العليم سليمان أبو المجد - أ.د. فاطمة حافظ كمال محمد

رقــم الطبعــة : الأولى لدار النشر للجامعات

تاريخ الإصدار : ١٤٢٦هـ - ٢٠٠٥م

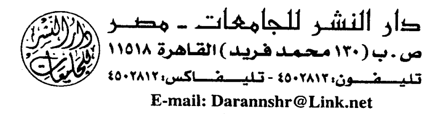
حقوق الطبـع : محفوظة للناشر

الناشـــــــر : دار النشر للجامعات

رقـم الإيـداع : ٢٠٠٤/١٤٥٦٣

الترقيم الدولي : I.S.B.N: 977-316-135-8

الكـــــود : ٢/١٦١



بسم الله الرحمن الرحيم

مقدمة

يقدم هذا الكتاب للقارئ وهو أساسيات الكيمياء الفيزيائية والذي يشتمل علـي العديد من الأبواب ، كما يوضح العديد من الأمثلة والمسائل المحلولة في داخـل كـل باب بالاضافة علي الاسئلة عن كل باب لكي تزيد على قدرة القارئ على الاستيعاب والتحصيل العلمي . وهذا الكتاب يعتبر ركيزة مهمة للتحصيل وذا فائدة عالية لطلبة الكليات العلوم والتربية ، الهندسة وما يماثلها من الكليات والمعاهد العليا في المراحل التعليمية الجامعية الاولي . ويعتبر هذا الكتاب هو الطبعة الثالثة الأمر الذي يدل علي أن هذا الكتاب قد أضيف عليه بعض المواضيع داخل كل باب . الأمر الـذي جعلـه وصل الي هذا الحد من الحجم . وقدر روعي في هذا الكتاب بساطة التركيب في اللغة والاحتفاظ بالأسلوب السهل بناءا علي واقع الخبرة الطويلة في مجال التدريس .

والله نسأل أن ينفعنا بما علمنا وأن يعلمنا بما جهلنا وأن ينفع كل مريديه

المؤلفان

الباب الأول

النظرية الذرية

مقدمة

قدمت النظرية الذرية الحديثة الأسس التي تم عليها بناء علم الكيمياء الحديث ومن المعلوم أن الذرات الفردية لا توزن ولا تقاس ولا يمكن اختبارها بطرق مباشرة ولذلك استخدمت البراهين الغير مباشرة لتطوير النظرية الذرية . وقد انقسم العلماء منذ القرن التاسع الي ثلاث فرق لثلاث مفاهيم ، المفهوم الأول : بعدم وجود الذرات ، المفهوم الثاني: الاعتقاد بأن النظرية ، ربما تمثل الحقيقة ، والمفهوم الثالث : الوجود الطبيعي للذرات وهؤلاء العلماء هم اوستوالد ، فاراداي وبولتزمان علي الترتيب .

وظل السؤال حتى عام 1904 عن هذه الاعتقادات المحيرة حتى انعقاد المؤتمر الدولي لهؤلاء العلماء .

مقدمة تاريخية عن الذرية

الفكرة القائلة بأن كل مادة تتكون من دقائق صغيرة جدا سميت بالذرات ترجع الي العصر اليوناني . وقد أقترح العالمان ليوسيان وديمقراط في القرن الخامس ان المادة لا يمكن تقسيمها الي دقائق صغيرة . وان التقسيم للمادة سميت بالذرات (atoms) . وهذه الكلمة مشتقة من الكلمة اليونانية (atoms) بمعنى لا يمكن انقسامها . وهذه النظريات الأغريقية لم تكن مبنية علي اساس من التجارب المعملية . وقد استمر هذا المفهوم حوالي الف عام حتى أعلن العالمان روبرت بويل واسحاق نيوتن (1661 – 1704) على وجود الذرات كما دل ذلك في كتبهم . وظل الحال على ماهو عليه حتى 1803 – 1808 . والذى أقترح فيها العالم دالتون النظرية الذرية والتي نجحت هذه النظرية في تفسير بعض التجارب والاستنتاجات مثل قوانين النسب الثابتة والمتضاعفة . كما أدت هذه النظرية الي وضع وتقسيم العناصر في الجدول الدوري . ولكن هذه الصورة بدأت تتغير حتى ظهور عدة مفاهيم ذات درجة عالية من الأهمية مثل الوزن الذري ، الجزيئي والجرام ذرة والجرام جزئي (مول) وأن عدد الذرات أو الجزيئات التي توجد في جرام ذرة أو جرام من المادة هو مقدار ثابت لجميع المواد وهو ما يعرف بعدد افوجادرو (N) وهو يساوي 6.02×10^{23}.

كما أن عديد من العلماء اعتقدوا أن كل المواد تحتوى علي ذرات ، ولكن دالتون توصل إلي أبعد من ذلك ، كما طور النظرية الذرية التي تشرح قوانين التغير الكيميائي ، وأيضا وضع تصور تفصيليا بواسطة الإشارة إلي الصلة لكتلة الذرة لمعظم العناصر . والأساس الأفتراضي لنظرية دالتون هو :

1 – العناصر ماهي إلا جسيمات صغيرة منتظمة التركيب والتي سميت بالذرات كما أن جميع الذرات لنفس العنصر متشابهة ، والذرات للعناصر المختلفة بالطبع مختلفة .

2 – فصل الذرات والأنيون للذرات يمكن حدوثها في التفاعلات الكيميائية . وفى هذه التفاعلات ، الذرات لا يمكن تخليقها أو إفنائها كما أن الذرة والخاصة بأحد العناصر لا تنتقل إلي ذرة لعنصر آخر .

3 – المركبات الكيميائية : ماهو إلا ناتج لعملية تركيبة لذرات لاثنين أو أكثر من العناصر . ودائما المركب يحتوي نفس النوع للذرات مرتبطة بنفس النسب .

الحقائق التجريبية التي أدت الي أن الذرة لها تركيب دقيق

1 – اكتشاف القوانين الكيميـة للتحليـل الكـهربي : أدى إلي أن كمية التيار الكهربي الذي يمر بموصل ما مرتبط بكمية معينة والتي سميت بالالكترون . كما أن الوزن المكافئ لاى مادة يحمل نفس الكمية من الكهربية وقد عبر عنها بالفاراداي . ويحمل أيون مادة كمية من الكهربية قدرها nF (حيث أن n هو تكافؤ الأيون، F تعبير عن الفاراداي).

2 – من دراسة التفريغ الكهربي خلال الغازات (تجربة جوليوس وبلاكر عام 1859) اتضح أن الذرة تتكون من جسيمات سالبة وأخرى موجبة. وقد استخدمت أشعة ° (أشعة رونتجن) بعد اكتشافها في دراسة التركيب الذري وبالتالي إعادة ترتيب العناصر في الجدول الدوري (حيث أن أشعة (x) عبارة عن موجات كهرومغناطيسية متعادلة كهربيا لها طول موجي مقداره $10^{-8} - 10^{-6}$.

3 – الإشعاعات الخارجية من عنصر مشع : مثل الراديوم ليست متجانسة بل هذه الأحزام الموجبة ما هي إلا :

أ – جسيمات ألفا : **(α-particles)**

عبارة عن ذرات هيلوم تتأين مرتين وسعتها حوالي 200.000 كيلو متر/ثانية . وقدرتها على أختراق الأجسام ضعيف جدا حيث لا يمكن اختراقها صفيحة من الألومنيوم سمكها 0.1 cm.

ب – جسيمات بيتا **(β-particles)**

وهذه عبارة عن جسيمات تحمل شحنة سالبة وهي تساوي 1 : 1845 من كتلة ذرة الأيدروجين ، كما تقترب سرعتها من سرعة الضوء . ولها القدرة علي اختراق الأجسام كما أنها ضعيفة المقدرة على تأين الغازات مثل جسيمات ألفا .

جـ – جسيمات جاما **(γ-Rays)**

وهى عبارة عن موجات الكترومغناطيسية وليست مشحونة ولها سرعة الضوء ولا تتأثر بالمجال المغناطيسي أو الكهربي ويتوقف طول موجاتها علي خصائص مصدرها .

4 – ظاهرة الجسم الأسود الإشعاعية Black Body Radiation phenomena

لوحظ أن الأجسام الساخنة ينبعث منها إشعاعات ووجد أن معدل انبعاث هذه الإشعاعات يزداد مع زيادة درجة الحرارة . ولما كانت هذه الإشعاعات تعتمد على درجة الحرارة فإنها تسمى بالإشعاع الحراري . ولذا وجد أنها لا تعتمد على طبيعة الجسم نفسه لذلك تعرف بظاهرة انبعاث الإشعاع من الجسم الأسود .

5 – الظاهرة الكهروضوئية

عندما يصطدم شعاع ضوئي ذو طاقة معينة بسطح أحد المعادن فإنه يلاحظ إنطلاق إلكترونات على هيئة موجبات من هذا السطح وعندما يكون تردد الإشعاع (ν) أكبر من قيمة معينة (ν_o) . فقد تم تفسير هذه الظاهرة وسميت بالفوتون Photons كما أسماه إينشتاين حيث ان الضوء يتم امتصاصه في صورة حزم ضوئية غير متصلة بطاقة (ν_n) .

6 – الخاصية المادية للإشعاعات الكهرومغناطيسية

عندما يصطدم فوتون بسطح ما فإنه يحيد عن مساره وتصبح طاقته $\bar{\nu}_n$ بدلا من ν_n بمعنى يتغير تردد هذا الإشعاع . وأول من سجل هذه الظاهرة هو كومبيتون 1922 أي أن الإشعاعات الكهرومغناطيسية لها خاصية مادية .

7 – تجربة رزرفورد 1911 **(Rutherford Expriment 1911)**

قامت تجربة رزرفورد على أساس تسليط حزمة من جسيمات ألفا على طبقة رقيقة جدا ذو سمك 0.4 سم من الذهب أو البلاتين أو الفضة أو النحاس .

وقد لوحظ أن معظم هذه الجسيمات تخترق هذه الطبقة والبعض الآخر قد انحرف عن مساره المستقيم والبعض الآخر لا ينفذ على الإطلاق ونعود مرة أخرى على نفس مسارها. كما لوحظ من تفسير رزر فورد أن معظم حجم الذرة يتركز فى مركزها (وهي النواة) وأن الالكترونات تشغل معظم حجم الذرة وتدور حول النواة في حركة سريعة ومستمرة حولها .

وحيث أن الذرة متعادلة كهربيا . فإن أي ذرة لابد أن تحتوى على تساوي فى الشحنة من الالكترونات والبروتونات . وقد اقترح وجود جسيمات متعادلة لكي يفسر الكتلة الكلية للذرة 1920 . وقد سميت فيما بعد بالنيوترونات 1932 للعام جيمس شادويك James Chadwick .

خواص أشعة المهبط وتعيين النسبة ($\frac{e}{m}$) للالكترون 1897

استطاع طومسون أن يعين القيمة العددية لنسبة شحنة الإلكترون الي كتلتة $\frac{e}{m}$ بواسطة استخدام انحراف مسار شعاع أشعة المهبط في انبوبة محاطة بمجالين أحدهما مغناطيسي والآخر كهربي متعامدين على بعضهما شكل رقم (1) .

إذا تحرك تيار من دقائق سالبة الشحنة (أشعة المهبط) (c) وكانت شحنة الالكترون (الجسيم (e) وكتلتة (m) وله سرعة (□) في اتجاه خط مستقيم متعامد عليها مجال مغناطيسي شدته (H) وهذه القوة المؤثرة مقدارها Hev . فإن الجسيمات تصبح في مسار دائري نصف قطره (r) حيث هذه القوة المغناطيسية تساوي القوة الطاردة المركزية على الالكترون بناءًا على التجاذب الحادث للمجال الكهربي الموجب (A) – الأنود

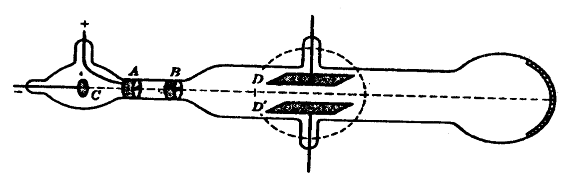
$$Hev = \frac{mv^2}{r}$$

أي أن

$$\frac{e}{m} = \frac{v}{Hr}$$

ويمكن قياس إنحناء (r) مسار أشعة المهبط عندما تحيد في مجال شدته (H) ، ولكن أيضا يلزم معرفة السرعة (v) حتي يمكن تعيين ($\frac{e}{m}$)

لذلك يستخدم مجال كهربي شدته (x) متعامد على المجال المغناطيسي ويؤثر على الشحنة بقوة (Xe) ويضبط بحيث تعيد الالكترون الي مساره الأصلي وهو الخط المستقيم ، وعندما تساوي المجالين يكون :



The apparatus of J. J. Thomson for measuring the ratio e/m for

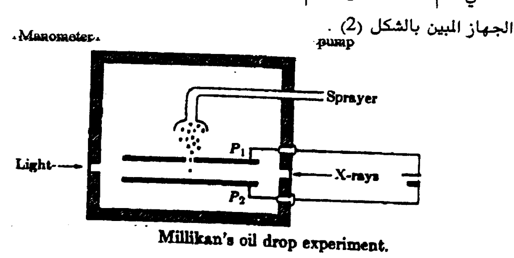
$Xe = Hev$ $\therefore v = X / H$

ومن قيم كل من (X, H) وبالتعويض نجد أن $\frac{e}{m} = X / H^2r$

وهي قيمة ثابتة مهما كان نوع الغاز وتساوي 1.759×10^8 كولوم علما بأن سرعتها ليست عالية .

تقدير شحنة الالكترون المطلقة : - (قطرة الزيت)

في عام 1909 تمكن العالم ميليكان من تقدير كتلة شحنة الالكترون المطلقة . بواسطة الجهاز المبين بالشكل (2) .



Millikan's oil drop experiment.

شكل (2) تجربة ميليكان لتعيين شحنة الالكترون

يتكون الجهاز من حجرة بداخلها لوحين متوازيين (P_2), (P_1) مـن المعـدن مثبتـين ويمكن شحنهما بواسطة اتصالهما ببطارية ذات جهد كهربي عال وأيضا مـزودة بداخلـها جهاز رش (دش) . يخرج منه قطرات من الزيت صغيرة جدا . ومنه نحصـل علـي قطـرة صغيرة من الزيت لتمر خلال الفتحة للوح العلوي لتدخل في الفراغ بين اللوحين ، ونلاحظ حركة القطرة فى حالة سقوطها من جهاز الرش من خلال منظار عن طريق شـباك يدخـل منه ضوء عند فتحة E حتى يمكن حساب الزمن اللازم لسقوط القطرة المضادة تحت تأثـير عجلة الجاذبية الأرضية ولزوجة الهواء الموجود داخل الحجرة .

وعند امرار حزمة من الأشعة السينية داخل الحجرة فإنها تصطـدم بـالذرات المكـون منها الهواء وتؤينه الي أيونات موجبة وأخرى سالبة . وبناءًا عليه تكتسب قطرة الزيت إما شحنة موجبة أو سالبة على حسب اصطدامها بالأيون الموجب أو السالب . وعند توصيـل التيار الكهربي ذى الجهد العالي للوحين فإن قطرة الزيت ستأخذ مسارا الي أعلى أو أسفل حسب شحنتها تبع نـوع المجـال الكـهربي بـين اللوحـين (P_2), (P_1) . وبالتـالي يمكـن حساب الزمن اللزم لتحرك القطرة الي أعلى عكس اتجاه عجلة الجاذبية الأرضيٰة . وعلـى ضوء ما تقدم نجد أن سـرعة سـقوط القطـرات تحـت تأثـير الجاذبيـة الأرضيـة في غيـاب المجال الكهربي $V_1 = Kmg$ حيث (m) كتلة القطرة ، (g) عجلة الجاذبية الأرضيـة ، (K) مقدار ثابت يتوقف علي لزوجة الهواء وحجم قطـرة الزيـت . ويمكـن قيـاس سـرعة قطرة الزيت المشحونة عكس شحنة اللوح الأعلى V_2 من المعادلة الآتية :

$$V_2 = K\,(Xe - mg)$$

حيث (X) شدة المجال الكهربي ، الشحنة الموجودة على القطرة (e) وبقسمة (V_1) على (V_2) ينتج الأتي :

$$V_1 / V_2 = \frac{mg}{(Xe - mg)}$$

وبالتالي يمكن حساب قيمة (e) وقد وجد أنها تساوي 1.602×10^{-19} كولـوم ومـن حساب قيمة $(\frac{e}{m})$ التي تساوي 1.759×10^{-8} كولوم/ جم ، يمكـن حسـاب قيمـة (m) 9.11×10^{-22} جم .

بعض التعريفات اللازم معرفتها :

الكولوم هو مقدار الشحنة التي تمر في الثانية الواحدة عبر نقطة في موصل يحمل تيارا ثابتا قيمته واحد أمبير .

وقد وجد أن كتلة البروتـــون للأيدروجـــين 1.67×10^{-24} جـم ، كتلـة الالكـترون 9.107×10^{-28} جم وسرعة الالكترون عند السكون أو عند تحركه بسرعة أقل بكثير من سرعة الضوء .

الكترون فولت : عبارة عن الطاقة التي يكتسبها الالكترون عند تغيير فـرق الجـهد بمقدار واحد فولت .

∴ مكونات الذرة الأساسية

1 – الالكترون = 9.1096×10^{-28} جم وشحنته –1 .

2 – البروتون = 1.6726×10^{-24} جم وشحنته +1

3 – النيوترون = 1.6749×10^{-24} جم وشحنته صفر .

العدد الذري Atomic number : ويرمز له بالرمز (z) . ويمثل عـدد الشحنات الموجبة على النواة . ويمثل عدد البروتونات في نواة الذرة وكذلـك عدد الالكترونات في الذرة المتعادلة كهربيا .

الـوزن الـذري Mass Number : ويرمـز لـه بـالرمز (A) ويمثـل العـدد الكلـي للبروتونات والنيوترونات في نواة الذرة .

∴ عدد النيوترونات $N = A - Z$ – الوزن الذري – العدد الذري ..

وكما ان الذرة توصف بالرمز الكيميائي أما من حرف أو حرفيين معلـوم دوليـا مبينـا عليه كـل من الـوزن الـذري والعـدد الذري لهـذا العنصـر كما في الرمز N_Z^A فمثـلا الكـلور Cl_{17}^{35} , Na_{11}^{23}

النظائر والماكنات

نتيجة لدراسة النشاط الإشعاعي ، فقـد وجـد أن بعـض العنـاصر تتشـابه في جميـع الخواص ما عدا الكتلة أو الخاصية الاشعاعية مع الأختلاف في قيم الوزن الذري الا أنـها تأخذ نفس العدد الذري . ولها نفس المكان في الجدول الدوري .

فقد وجد أن عنصر الرصاص وزنه الذري 207.2 ماهو الا خليط من الرصاص الناتج من خام مشع غني بالراديوم (206 الوزن الذري للرصاص) وناتج آخر من التحليل الأشعاعي للثوريوم (وزن الرصاص الذري 208) . وهناك عدة طرق للكشف عن النظائر وكذلك فصلها .

ويمكن حساب الوزن للكلور كالتالي بحسب نسبة وجودة في الطبيعة .

الوزن الذري للكلور = $34.97 \times 0.7553 + 36.95 \times 0.24 = 35.45$ وحدة وزنية ذرية Unit atomic weight

كما هو ملاحظ أيضا لعنصر المغنسيوم نجد أن النظير Mg_{12}^{24} موجود بنسب 78.70٪ والنظير Mg_{12}^{25} الموجود بنسبة 13.10٪ والنظير Mg_{12}^{26} والموجود بنسبة 11.17٪ حيث الكتل علي الترتيب هي 24.99 ، 24.99 ، 25.98 .

عدد أفوجادرو Avogadro's Number

ينص علي أن عدد الذرات أو الجزيئات التي توجد في جرام ذرة أو جرام جزئ أو مول من المادة مقدار ثابت لجميع المواد وهو ما يعرف بعدد أفوجادرو (N) وهو يساوي 6.022×10^{23} لكل مول . بمعنى أن 6 جرام من كربون مثلا فإن عدد أفجادرو هو $\frac{6}{12} \times 60.22 \times 10^{23} = 3.011 \times 10^{23}$ ذرة (حيث أن الوزن الذري للكربون = 12).

الطيف الذري

من المعلوم عندما يمر شعاع ضوئي خلال منشور زجاجي فإن مساره ينحرف أو ينكسر معتمدا علي عدد زوايا المنشور أو زاوية الميل للمنشور أو على طول الموجه وإن طول الموجه القصير ينحرف أكثر من الطول الموجي الطويل .

ومن المعلوم أيضا أن شعاع الضوء الأبيض يتكون من مجموعة من الموجات ذات أطوال مختلفة . فعند إمرار هذا الضوء خلال المنشور ويستقبل الخارج منه على لوح حساس فأننا نلاحظ بوجود حزم ضوئية متصلة Contineous Spectrum كما في قوس قزح وهو ما يسمي بحيز طيفي Band spectra . وعند تسخين غاز أو بخار مادة كيميائي باستخدام مصباح بنزن أو قوس كهربي فإننا نلاحظ خروج شعاع ضوئي من

المـادة وإذا مر هذا الشعاع الضوئي خلال المنشور الزجاجي ثم تم تجميعه بواسطة عدسة واستقبل على لوح فوتوغرافي واستقبل على لوح فوتوغرافي فإننا نحصل علي طيف خطي Line spectra .

وقد لوحظ أن أطياف ذرات العناصر الخفيفة مثل الأيدروجين ، الصوديوم ، والمغنسيوم ، يوجد بها تدرج واضح وتعرف بها أما في العناصر الثقيلة مثل الزئبق . أما الحديد لا يوجد هذا التدرج .

وحتى يمكن تفسير أطياف العناصر أقترح نيلز بوهر أن الإلكترونات توجد في مستويات طاقة محدودة دون أن تشع أو تمتص إشعاعات . وعندما ينتقل الإلكترون من مستوي طاقة الي أخرى فإن الإلكترون يمتص أو يشع إشعاعات ، وعن طريق معرفة الخطوط وعلاقتها أمكن معرفة تركيب الذرة وترتيب الإلكترونات الخارجية .

الاشعاعات الالكترومغناطيسية أوالكهرومغناطيسية Electromagnatic Radiation

تشتمل هذه الأشعاعات على عدة مناطق طيفية من بين ما تشتمل هذه المناطق الطيفية هي:

منطقة الموجات الإذاعية Radio Waves ، تحت الحمراء Infra-red ، المرئية visible rays ، أشعة رونتجن (أشعة x) X-rays ، الموجات فوق البنفسجية Ultraviolet rays ، وهذه الإشعاعات تتحرك في الفراغ علي هيئة موجات لكل منها طول موجي معين . ويقاس الطول الموجي λ بأنه المسافة بين قمتين أو قاعين متتاليين على الموجه . وتتميز بالوحدات الآتية :

واحد نانوميتر = 10 أنجرستروم = 10^{-9} متر = 10^{-7} سم .

فمثلا : منطقة الموجات الإذاعية تتراوح بين 10 ، 10^{-4} ، أشعة X من $10^{-6} - 10^{-10}$ ، $\gamma = 10^{-9} - 10^{-11}$. وهكذا . كلما كان سعة الموجة طويل فإن التردد ينخفض ، كما في المنطقة الإذاعية والعكس بالنسبة للطول الموجي القصير .

وقد أوضح بلانك العلاقة بين الطاقة والتردد بهذه العلاقة حيث أن الطاقة تتناسب طرديا مع التردد $E \alpha \nu$ $E = h\nu$ حيث (E) الطاقة ، ν = التردد وتوجد علاقة بين التردد وطول الموجة وهو ما يسمي بعلاقة العدد الموجي

$\nu = C/\lambda$ wave number أي الاهتـزازات فـي الثانيــة حيـــث λ طـــول الموجـة $= C$, wave length سرعة الضوء light speed .

في كرة السرعة ، إذا كان الزمن المقدر للكـرة هـو (44.1 m/s) ، وإذا كـانت كتلـة الكرة (146 g) أحسب الطول الموجي المصاحب للكرة .

الحل

من القانون

$$\lambda = \frac{h}{m\nu} \quad , \quad h = 6.63 \times 10^{-34}\ \text{j.s}$$

$$= \frac{6.63 \times 10^{-34}\ \text{k.gm}^2\text{s}^{-1}}{0.146\,\text{kg} \times 44.1.\text{m s}^{-1}} = 1.03 \times 10^{-34}\ \text{m.}$$

ملاحظة

$$1\ \text{J} = 1\ \text{kg m}^2\text{s}^{-1}$$

إذا علم أن سرعة الالكترون في ذرة الأيدروجين 2.19×106 m/s . احسـب طـول الموجة المصاحب للإلكترون . إذا

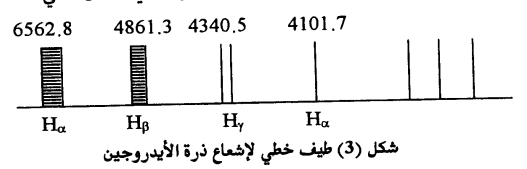
$$\lambda = \frac{h}{m\nu}$$

$$= \frac{6.63 \times 10^{-34}\ \text{k.gm}^2/\text{s}}{9.11 \times 10^{-31}\,\text{kg} \times 2.19 \times 10^6.\text{m/s}} = 3.32 \times 10^{-10}\ \text{m.}$$

$= 0.332$ nm.

طيف ذرة الأيدروجين

أبسط أنواع الطيف هو الطيف الخطي لذرة الأيدروجين وهي أبسط الـذرات ويتكـون هذا الطيف في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية من مجاميع من خطوط الطيف وتقل المسافة بين هذه الخطوط وكثافتها في اتجاه طول الموجة القصير كما في الشكل الآتي :



شكل (3) طيف خطي لإشعاع ذرة الأيدروجين

وقد يتكون أطياف باقي العناصر من نفس المجاميع إلا أنها صعبة التميز من بعضها نظرا لتداخلها . وفى عام 1885 أوضح العالم بالمر أن العلاقة الرياضية السابقة التي تربط بين طول الموجه (λ) والتردد للخطوط الطيفية الأربع في طيف ذرة الأيدروجين الخطي هي:

$$\nu_H = \frac{C}{\lambda} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

حيث أن (n) تأخذ الأرقام 3 ، 4 ، 5 ، 6 على التوالي للخطوط الأربع

حيث C سرعة الضوء،R ثابت ريدبرج Rydberg constant وهي = 109.678 سم$^{-1}$.

مثال : احسب كل من: أ – تردد الضوء الأحمر ذو الطول الموجي 700 nm .

ب – تردد الضوء البنفسجي ذو الطول الموجي 400 nm

الحل

باستخدام العلاقة $\nu = \frac{C}{\lambda}$ يمكن تعيين تردد كل منهما .

A) $$\nu = \frac{C}{\lambda} = \frac{3.00\times10^{8}\,\mathrm{m\,s^{-1}}}{700\times10^{-9}\,\mathrm{m}} = 4.29\times10^{14}\,\mathrm{s^{-1}}$$

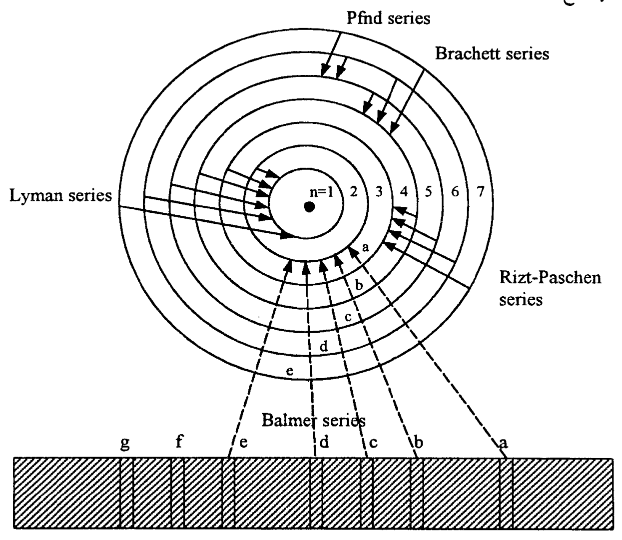
B) $$\nu = \frac{C}{\lambda} = \frac{3.00\times10^{8}\,\mathrm{m\,s^{-1}}}{400\times10^{-9}\,\mathrm{m}} = 7.5\times10^{14}\,\mathrm{s^{-1}}$$

ومن الملاحظ أن الضوء ذو الطول الموجي الطويل له تردد أقل (الضوء الأحمر) . وهذا يعزي الي إستخدامه ليلا لإرشاد السفن أو الطائرات .

ولقد لوحظ أنه بزيادة قيمة (n) أصبحت الخطوط متقاربة وكذلك تتقارب الترددات بما يسمى بحد التداخل ويمكن حسابه بوضع قيمة n بما لا نهاية . وفي أوائل القرن العشرين اكتشفت مجاميع أخرى في ضيف ذرة الأيدروجين منها مجموعة ليمان ، باشن . ويوضح الجدول الآتى مجموعات الأطياف لذرة الأيدروجين في المناطق الضوئية المختلفة.

اسم المجموعة	n_1	n_2	طول الموجة للخـط الأول في المجموعة A	منطقة الطيف
منطقة ليمان	1	2 ، 3 ، 4	1.216	فوق البنفسجية
منطقة بالمر	2	3 ، 4 ، 5	6.563	المرئية
منطقة باشن	3	4 ، 5 ، 6	18.751	تحت الحمراء
منطقة براكت	4	5 ، 6 ، 7	45.500	تحت الحمراء
منطقة بفوند	5	6 ، 7 ، 8	75.980	تحت الحمراء

ويمثل الشكل (4) أسس تكوين طيف ذرة الأيدروجين حيث تشير الأسـهم رجـوع الإلكترونات من مستوي كـم الطاقـة العلـوي الي مسـتوي الطاقـة الأدنـى وبالتـالي أطيـاف الإشعاع المختلفة .



شكل (4) رسم توضيحي بين مستويات الطاقة لبوهر في ذرة الأيدروجين والخطوط الأساسية للطيف

مثال : احسب قيمة التردد والطول الموجي للخط الطيفي لذرة الأيدروجين المطابق للحالة الانتقالية للذرة من المدار (3) الي المدار (2) أي من مستوى أعلى الي مستوى أدنى.

الحل

من الملاحظ أن عملية الانتقال من مدار أدنى إلى أعلى يلزم طاقة والعكس تفقد الطاقة الممتصة وتخرج علي هيئة إشعاعات .

واذا علم أن طاقة الالكترون لكل مدار هي 2.179×10^{-18} j. وكذلك بين الطاقات $\Delta E = h\nu$. وأن $h = 6.26 \times 10^{-34}$ j.s

$$h\nu = 10^{-18}\,j \times 2.179 \times \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$\nu = \frac{2.179 \times 10^{-18}\,j}{6.62 \times 10^{-34}\,j.s} \times \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right)$$

$$= 0.4568 \times 10^{15}\,s^{-1}$$

وعليه يمكن إيجاد طول الموجة بهذه الموجة

$$\lambda = \frac{C}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{3.00 \times 10^{8}\,m\,s^{-1}}{0.4568 \times 1015\,s^{-1}} = 0.6563 \times 10^{-8}\,m$$

وقد أعلن رينز أن العدد الموجي لأي خط طيف يمكن تمثيله لمجموع حدين أحدهما ثابت والآخر متغير خلال كل مجموعة طيفية بهذه العلاقة :

$$R\left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{y^2}\right)$$

حيث ان كل من y, x عبارة عن قيم عددية . فيوجد عدد بسيط من العناصر أو الأيونات مثل الأيدروجين ،فالهيليوم أحادي الأيون ثنائي التأين التي يمكن تمثيل طيفها بالمر أو ما يشابهها . والتعبير عن العدد الموجي لكل خط بأنه الفرق بين حدين .

وعلى وجه العموم فقد وجد أن ترددات الخطوط في الذرات المشابهة للأيدروجين يمكن الحصول عليها من المعادلة .

وحيث (Z) تمثل الشحنة الفعالة علي الأيون المطلوب تفسير طيفه من الأيونات الشبيهة بالأيدروجين مثل He^{+}, Li^{+}, Be^{++} .

فإننا نلاحظ أن الباقي عبارة عن نواه يحيط بها الكترون واحد .

أما إذا انتقلنا إلى طيف العناصر الكبيرة وذراتها المتأينة والتي توجد في الثلاثة مجاميع الأولى في الجدول الدوري ما عدا الشبيه بالأيدروجين ، خصوصا العناصر القلوية الأرضية ، فإنه يمكن تقسيم خطوطها الطيفية الي عدد من المجاميع المختلفة ، ويعبر عن العدد الموجي لكل خط طيفي بمعادلة تشبه معادلة بالمر . وأهم التسلسلات التي أمكن تمييزها في هذه المجاميع القلوية (Principle-P) ، (Diffuse-D) ، (Fundamental-F) ، وبالتالي فإن ترددات الخطوط أو العدد الموجي يمكن التعبير عنه من تجميع حد ثابت (L) وآخر متغير طبقا لمبدأ رينز .

$$\nu = L - \frac{RZ^2}{(n-\delta)^2}$$

حيث R – ثابت ريدبرج 109.737 سم$^{-1}$ ، Z – الشحنة الفعالة ، δ مقدار ثابت تقريبا لأي متسلسلة .

مثال احسب طاقة كل من

أ – الضوء الأحمر اذا علم أن له تردد قيمته $4.29 \times 10^{14}\ s^{-1}$

ب – الضوء البنفسجي اذا كان له تردد قيمته $7.5 \times 10^{14}\ s^{-1}$

الحل

لمعرفة الحل يجب التعرف علي العلاقة التي تربط العلاقة بين كل من الطاقة والتردد . ومن المعلوم أن الطاقة تتناسب طرديا مع تردد الضوء تناسبا طرديا أي أن $E \alpha \lambda$ ، أو $E = h \times \lambda$ حيث (h) ثابت وهو ثابت بلانك وقيمته 6.63×10^{-34} j.s . اذا

A) $E = h\lambda\ \ 6.63 \times 10^{-34}\ j.s \times 4.29 \times 10^{14}\ s^{-1} = 2.84 \times 10^{-19}\ j$

B) $E = h\lambda\ \ 6.63 \times 10^{-34}\ j.s \times 7.5 \times 10^{14}\ s^{-1} = 4.97 \times 10^{-19}\ j$

ويلاحظ أن الاشعاع ذو التردد القليل له طاقة عظمى والعكس له طاقة أدنى . والأحمر ، البنفسجي على التوالي .

نظـريـــة بوهــر Boher theory

أفترض عالم الطبيعة الدانمركي نيلز بوهر 1913 أن مستويات الطاقة في الذرة ترمـز الي أغلفة مغلقة تدرو فيها الإلكترونات الموجودة بالذرة والإلكترون الدائر في الغلاف يكـون في حالة سكون (stationary state) مـادامت الـذرة في حالـة سـكون . بمعنـى أن الـذرة مادامت لا تمتص طاقة او تشع طاقة فالالكترون في حالة ثبـات في مـداره . وبالتـالي فـإن التغير في الطاقة سواء امتصت طاقة أو حدث اشعاع فإن الالكترونات تقفز مـن غـلاف ذو طاقة سواء امتصت طاقة او حدث اشعاع فان الالكترونات تقفز من غلاف ذو طاقة أقل الي مدار ذو طاقة أعلى والعكس .

وأضاف بوهر علي ان الالكترونات تنتقل مـن مسـتوي الطاقـة الأقـل E_1 الي مسـتوى الطاقة آخر أعلى E_2 . وبعد فترة زمنية تعود الالكترونات الي مدارها الأصلي وتخرج هذه الطاقة الممتصة على هيئة ضوء أو اشعاع مسببة خطوط الطيف المختلفة المذكور آنفا بحسب رقم المدار .

وقـد أضـاف بوهـر إفتراضـــا آخـــر ويعـــرف (شـرط الكـم) وهـو العـــزم الدائـــري (Angular Momentum) . وهو أن الالكترون بدور في غلاف ثابت يساوي عدد صحيح (n) مضروبا في $h/2\Pi$ حيث ان h ثابت بلانك $\Pi = \frac{22}{7}$ ، .

والعزم الدائر لأي جسم يتحرك في مسار دائري ياسوي (الكتلة × السـرعة × نصـف القطر) ويعرف (n) بعدد الكم Quantum number . وبـهذا الافـتراض أمكـن حسـاب أماكن الخطوط الأساسية في طيف ذرة الأيدروجين أي أن :

$$m\,v\,r = \frac{n\,h}{2\Pi}$$

ومن هذا المنطلق نجد أنه توجد علاقة تناسبية بين كل من (r, n) فكلما زادت قيمـة (n) زادت قيمة r . حيث (m) كتلة الالكترون ، (v) سرعته .

حساب نصف قطر الأغلفة وطاقة كل منها

عندما يدور إلكترون في مسار دائري ذات نصف قطر (r) ينتج قوة طرد مركزية لهـذا الالكترون قيمتها $\frac{mv^2}{r}$ وهي تعادل قوة الجـذب الالكتروستاتيكية بـين كـل مـن الـنواة والالكترون = $\frac{Ze^2}{r^2}$ حيث أن e شحنة كـل مـن النـواة والالكـترون وحيـث أن (Z) هـي الشحنة الفعالة للنواه (e) ومنه يتضح أن $\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}$

∴ قيمة (V) تساوي = $v = \sqrt{\frac{Ze^2}{mr}}$

وبالتعويض عن قيمة (v) من المعادلة $mvr = \frac{nh}{2\Pi}$ و $v = \frac{nh}{2\Pi mr}$ وبالتربيع

$$v^2 = \frac{n^2h^2}{4\Pi^2m^2r^2}$$

وبتساوي طرفي المعادلة

$$\frac{Ze^2}{mr} = \frac{n^2h^2}{4\Pi^2m^2r^2}$$

وبالتالي نحصل علي قيمة (r) نصف القطر

$$r = \frac{n^2h^2}{4\Pi^2mZe^2}$$

وبالتعويض عن قيمة كل من (e.m) حيث $e = 4.8 \times 10^{10}$ esu $= 1.6 \times 10^{-19}$ وحدة الكتروستاتيكية ، $Z = 1, n = 1$ $m = 9.1 \times 10^{-28}$ فإن قيمة (r) .

$$r = \frac{(6.63\times10^{-28})^2}{4(3.14)^2 \times 9.1\times10^{-28} \times 10^{-10})^2} = 0.53 \text{ A}^\circ$$

مثال : احسب نصف قطر لأول غلاف في ذرة بوهر إذا علم :

$h = 0.663 \times 10^{-23}$ JS

$\Pi = 3.1416$

$m = 0.211 \times 10^{-23}$ Kg

$e = 0.160 \times 10^{-18}$ Coulomn

$n = 1$

$r = ?$

للتعبير عن قيمة (r) نجد أن

$$r = 0.475 \text{ Kg m s}^{-2} \text{ C}^{-2}$$

وباستخدام هذه العلاقة

$$r = 0.475 \times 0.211 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$= 0.5206$ A° حيث $(10^{-10} \text{ m} = \text{A°})$

من هذه المعادلة نجد أن النسبة بين أنصاف أقطار الأغلفة المتتابعة تساوي النسبة بين مربعات أرقامها .

$$\therefore r^1 : r^2 : r^3 = (1)^2 : (3)^2$$

طاقة الالكترون الكلية

الطاقة الكلية عبارة عن مجموعة كلا من الطاقة الحركية $\frac{1}{2}mv^2$ والطاقة الوضعية $-\frac{Ze^2}{r}$ الناتجة عن قوى الجذب بين الالكترون والبروتون وذلك بالنسبة لطاقة افتراضية تساوي الصفر عندما يكون الالكترون عديم الحركة وعلي مسافة لا نهائية عن النواة . حتى تنعدم قوي التجاذب . وتتحدد الطاقة الكلية من المعادلة .

$$E_{total} = E_k + E_p = \frac{1}{2}mv^2 \ (+) - \frac{Ze^2}{r}$$

وحيث أن $\frac{Ze^2}{r} = mv^2$

$$E_{total} = \frac{Ze^2}{2r} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{2}\frac{Ze^2}{r}$$

وبالتعويض عن قيمة (r) من المعادلة $\frac{n^2 h^2}{4\Pi^2 m Ze^2}$ في المعادلة السابقة ينتج من ذلك

$$\therefore\ E_{total} = -\left(\frac{2\Pi^2 Z^2 e^4 m}{hr}\right) \cdot \left(\frac{1}{n^2}\right)$$

وتعنى الإشارة أن طاقـة ذرة الأيدروجـين أقـل مـن حـاصل جمـع طـاقتي إلكـترون وبروتون مفصولين عن بعضهما بمسـافة مـا لانهائيـة ، أي أن ذرة الأيدروجـين لا تتجـزأ تلقائيا .

المعادلة الآتية :

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu = \left(\frac{-2\Pi^2 Z^2 e^4 m}{n_2^2 h^2}\right) \cdot \left(\frac{-2\Pi^2 Z^2 e^4 m}{n_2^1 h^2}\right)$$

$$\therefore\ h\nu = \left(\frac{2\Pi^2 Z^2 e^4 m}{h^2}\right)\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

ولكن $E_2 - E_1 = \frac{hc}{\lambda}$ وحيث أن العدد الموجي

ومنه ينتج أن

العدد الموجي $\bar{\upsilon} = \frac{1}{\lambda} = \frac{2\Pi^2 Z^2 e^4 m}{h^3 C}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

وهذه المعادلة الأخيرة تشبه تماما معادلة بالمر . وبالفعل عنـد حسـاب قيمـة الثـابت $\frac{2\Pi^2 Z^2 e^4 m}{h^3 C}$ والتي تم الحصول عليها وجد أنها نفس القيمة للثابت ريدبرج (R) .

مميزات نظرية بوهر

1 – فسرت النظرية الطيفية لذرة الأيدروجن .

2 – يمكن تفسير أو تطبيق هذه الافتراضات علي ذرات عناصر أخري . أي أنه مـن المتوقع أن الأغلفة (الأفلاك الإلكترونية) المرادفة تكون معقدة التركيب وهـي K, L, M, N.... . والتي بينت من قبل من خطوط الطيف لذرة الأيدروجين .

3 – أفاد بأنه يلزم لانتقال إلكترون من غلاف ذات طاقة أقل من غلاف آخر أعلى فإنه يكتسب كمية من الطاقة أو يكتسب ذبذبات الكترومغناطيسية ذات تردد عال مكافئة لهذا المدار الجديد . وبالعكس إذا انتقل الإلكترون من أفلاك ذات طاقة أعلى الي أفلاك ذات طاقة أدنى فإنه يصحب ذلك انبعاث إشعاع .

عيوب نظرية بوهر

1 – الحسابات الكمية لنظرية بوهر لم تعطي النتائج المرجوة في الذرات المعقدة وحتى في ذرة الهيليوم كما هو الحال في ذرة الأيدروجين .

2 – استخدام قوانين الميكانيكا العادية في تفسير دوران الإلكترون . حيث لم تظهر أن الجسيمات في الذرة لها خواص جسيمية وكذلك خواص موجبة ومن هذا المنطلق باستخدام قوانين ميكانيكا الكم أهملت قوانين بوهر وهي قوانين الميكانيكا العادية . حيث أمكن تقدير عزم الإلكترون ، وكذلك تفسير وجود مستويات الطاقة الثابتة ، كما درست أيضا الظواهر التي تحدث في الذرة .

3 – من الدراسات السابقة لفروض بوهر أن ذرة الأيدروجين ما هي الا أفلاك مسطحة في الوقت الذي ثبت فيما بعد أن الذرة لها أبعاد ثلاث في الفراغ .

4 – ظهر فيما بعد باستخدام ميكانيكا الكم أنه لابد من وجود أربعة أنواع من الكم المختلفة .

دي بروجلى والطول الموجى The de Brogle wavelength

لقد اقترح بروجلي لو أن الموجات الكهرومغناطيسية مثل (فوتونات الضوء ، أشعة اكس وغيرها) تبين صفات الجسيمات ، فإنه من الممكن أن نصف هذه الجسيمات بصفة الموجة . بناءا علي ان الضوء يأخذ طبيعة مزدوجة . بمعنى أنه في بعض الأحيان يسلك صفة الجسيمات (والفوتونات) والبعض الآخر يشبه الموجه . وفي حالة الجسيمات يمكن تطبيع هاتين المعادلتين وهما :

$E = h\nu$ (Planck's equation) -1

$E = mC^2$ (Einstein equaiton) -2

وبتساوي (1 ,2) نحصل علي

-3 $$m C^2 = h \nu , m C = h \frac{\nu}{C}$$

-4 $$\text{or } P = h \frac{\nu}{C}$$

حيث (m C) or (P) عزم الفوتـون . أو كمية التحـرك . وكما أن ν – التردد ، C – السرعة وبقسمة السرعة علي التردد تعطي دالة جديدة (λ) والتي ترعف بطول الموجة إذا :

-5 $$\lambda = \frac{\nu}{C}$$

وبالتعويض في المعادلة (4)

-6 $$P = h / \lambda$$

$$\text{or} \quad \lambda = \frac{h}{mc} \quad \text{(de Brog lie equation)}$$

وتعتبر معادلة دي بروجلي بسيطة ومرتبطة جيدا لجسيمات المادة مثل الالكـترون ، ولنعتبر الكترون له كتلة (m_e) ، يتحرك بسرعة قدرها (λ) . وبذلك تكون كميـة تحركـه ($m_e v$) أو العز . وعليه يكون ذي بروجلي تعرض للطول الموجـي (طـول الموجـة) والـتي عرفت بطول الموجة لبروجلي وكمية التحرك او العزم للالكترون بهذه العلاقة الاتية :

-7 $$\lambda = \frac{h}{m_e v} = \frac{h}{\text{momentum}}$$

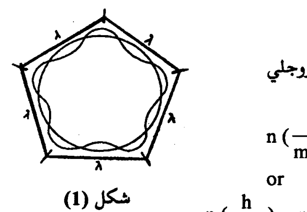
وهذه المعادلة (7) تشبه المعادلة رقم (6) والتي ترتبط بالالكترون . إذا

أيضا تمتلك جسيمات المادة مثل الالكترون الصفة الجسيمية والصفة الموجية والمعادلة رقم (7) الأخيرة يمكن استعمالها لتفسير فروض بوهر الحديثة .

-8 "العزم الزاوي = مقدار ثابت" $$[m_e v\, r = \frac{h}{2\Pi}]$$

وعندما يتحرك الكترون في مدار ، فإنه يلاحظ وجود عدد صحيح للطول الموجي يدل علي الموجه . شكل (1). إذا يمكن أن نأخذ

-9 $$n \lambda = 2 \Pi r$$



شكل (1)

وانظر المعادلة (7) $\text{as } \lambda = \dfrac{h}{m_e v}$

وباستبدال قيمة (λ) طول الموجة لبروجلي للمعادلة (9) نحصل علي

$$n\left(\frac{h}{m_e v}\right) = 2\Pi r$$

or

$$n\left(\frac{h}{2\Pi}\right) = m_e v\, r = \text{angular momentum} \quad -10$$

النتيجة النهائية تعطي نفس النتيجة كما هو مقترح من بوهر إذا نجد أن ما افترضه دي – بروجلي يوافق نظرية بوهر . وتعدي هذه العلاقة الفيزيائية البسيطة علاقة الكم .

$$\left(m_e v\, r = n\ \frac{h}{2\Pi}\right)$$

تجربة دافيسون وجيرمر Davisson and Germer experiment

التجربة الأولي التي برهنت فرضية بروجلي كانت من دافيسن وجيرمر (1927) وتتلخص تجربة جيرمر بقذف بللورة من النيكل بوابل من الكترونات ضعيفة الجهد وحصل علي أشعة مختلفة قوية للدرجة الأولي (n=1) الطيفي لزاوية جا 65°م .

حيث $n = 1$ $\sin 65° = 0.9068$. والمسافة الداخلية لذرة النيكل تساوي 0.91 انجستروم ($\text{one Angstrom} \equiv 10^{-8}$ cm) . وبتطبيق معادل براج (Bragg) لا يجاد قيمة λ .

$$n\lambda = 2\, d \sin\theta \ (\text{Bragg's equation})$$

$$1 \times \lambda = 2 \times 0.91\ A° \times 0.906 \quad -11$$

$$\ldots\ \lambda = 1.65\ A°$$

وبايجاد قيمة (l) وبتطبيق معادل بروجلي

$$\lambda = \frac{h}{m_e v}$$

ولو أخذنا الرموز (e, m and v) تمثل الشحنة ، الكتلة والسرعة على التوالي ، وأن الالكترون سوف يعجل خلال فرق جهد قدره [V] .

$\frac{1}{2} mV^2 = Ve$ (Since D. E = electrical energy)

or $m_e^2 n^2 = 2\,me\,Ve$

or $me\,V = \sqrt{2\,me\,Ve}$

or $\lambda = \frac{h}{m_e v}$

or $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\,me\,Ve}}$ -12

في أحد التجارب ، إستخدمت هذه القيم

$V = 54$ volts

$H = 6.63 \times 10^{-34}$ j.s

$Me = 9.1 \times 10^{-31}$ k.g

$E = 1.6 \times 10^{-19}$ j.s

إذا بالتعويض في المعادلة (12) نحصل علي

$$\lambda = \frac{6.63 \times 10^{-34}\,\text{j.s}}{\sqrt{2 \times 9.1 \times 10^{-31}\,\text{K.g} \times 54 \times 1.6 \times 10^{-19}\,\text{j}}}$$

$\ldots\ldots\lambda = 4.18 \times 10^{-10}$ m = 4.180 A°

كلا من هذه القيمة العملية لقيمة (λ) ، لتؤكد فرض دي بروجلي .

مثال : سرعة الالكترون هي 6×10^7 م/ثانية . احسب الطول الموجي لذي بروجلـي . باستخدام القيم الآتية ثابت بلانك 66.3×10^{-35} جـول ثانيـة ، كتلـة الالكترون 0.911×10^{-30} ك جرام .

الحلـــ

بالاستبدال في القانون $= \frac{h}{m_e v}\ \lambda$ نحصل علي

$$\lambda = \frac{6.63 \times 10^{-34}\,\text{j.s}}{0.911 \times 10^{-30}\,\text{Kg} \times 6 \times 10^7\ \text{ms}^{-1}}$$

$= 1.21 \times 10^{-11}$ m = 12.1 A°

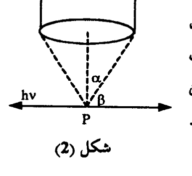
مبدأ عدم التأكد لهيسنبرج Heisenberg uncertainty principle

يبرهن الانحراف الحادث للإكترون بواسطة البللورات "ان الالكترون له صفات الموجه" هذه النتيجة كانت مباشرة تعارض بعض التجارب الأخرى وخصوصا التي حصل عليها طومسون (J.J.Thomson) والتي تنص "علي ان الالكترون هو عبارة عن كتلة وطاقة أو له كتلة وطاقة ".

ولكي نتوصل الي الوفاق بين التصور في الالكترون علي انه موجه مع الوصف للإلكترون أنه جسيم . فقد اقترح بوهر أساس التكامل ، فيما بين ذلك علي أن الإلكترون لا يأخذ كلا من الوصف الموجي أو الوصف الجسيم في وقت واحد أو على الدوام . ولكن كلا من التصورين مكمل لأحدهما الأخر في وصف الإلكترون وبالتالي فقد أعلن هيسنبرج من مفهوم هذا النقاش وأعلن مبدأ عدم التأكد (1927) (Werner Heisenberg . Uncertainty pri)

والمفهوم أو الفكرة الأساسية لمبدأ عدم التأكد التي تنص "ليس من الممكن فى آن واحد وبدقة تحديد كلا من الموضع والتحرك للالكترون" ، وهذا يعنى أنه يمكن أن نقيس وبدقة التحرك للالكترون ولكن على حساب عدم التأكد من الموضع له أو العكس . ونحن لا نعتقد أن الالكترون عندما يتحرك دائريا من مكان إلى مكان أو من نقطة الى نقطة يأخذ تحرك معلوم أو مثبت عن كل نقطة .

ولنفترض هذه التجربة القائمة على الأفتراض والتي تسوقنا لقياس الوضع والسرعة معا في آن واحد شكل (2) حيث يبين الشكل مثل هذا التنسيق ، حيث تستخدم ميكروسكوب إلكتروني ذو ضوء عال جدا قوى التحليل فلو أنه يوجد منبع ضوء (أشعة جاما أو أشعة اكس) مثلا لها طاقة (hv) تصطدم بالالكترون عند الموضع (P) . وعندما يشتت الالكترون مثل هذا الضوء (الفوتونات) إلى الميكروسكوب تحدث زاوية (B) مع المحور (X) فإن الالكترون سيختزن بعض من هذه الحركة من الفوتون على طول المحور (X) . وبالتالي فإن الضوء المشتت يمكن أن يدخل الي الميكروسكوب من أي مكان خلال فتحة (القمع) بزاوية 2X .



شكل (2)

هذه المساهمة للمحور (X) لحركة الالكترون الغير معلومة بالمقدار .

$$\Delta P_X = \frac{2h}{\lambda} \sin \alpha$$

حيث أن ΔP_X تعرف بعدم التأكد لحركة الالكترون.

ولتعيين تحديد المكان بواسطة الميكروسكوب كما هو موضح بمعادلة ريليغ "Rayleigh" لتحليل الضوء .

$$\Delta X = \frac{\lambda}{\sin \alpha}$$

حيث أن ΔX عدم التأكد في (X) ، والمحور يحدد موضع الالكترون ، λ طول الموجة للفوتون ، وناتج عدم التأكد في تحديد الموضع والحركة في آن واحد للالكترون هي:

$$\Delta X\, \Delta P = \frac{\lambda}{\sin \alpha} \times \frac{2h}{\lambda} \sin \alpha = 2\,h$$

وعلى العموم فإن ناتج حاصل ضرب $\Delta X . \Delta P$ ما هي الا قيمة لثابت بلانك ، h في الجزء الحسابي .

$$\Delta X . \Delta P_X \simeq h$$

ومجموعة اخرى من المتغيرات يمكن أن تستخدم للتعبير لمبدأ عدم التأكد لـو أن (E) تكون طاقة النظام عند زمن (t) يمكن أن نرى :

$$\Delta E . \Delta t \simeq h$$

حيث (ΔE) – عدم التأكد في معلومية لقيمة الطاقة على حساب Δt – عـدم التـأكد في معلومية الزمن على حساب الطاقة .

مثال : لو استطعنا تحديد موضوع الالكترون مع عـدم التـأكد (0.001 Å) احسـب عـدم التأكد في الحركة .

$$\Delta X = 10^{-13}\ \text{m},\ h = 0.66 \times 10^{-33}\ \text{j.s}$$

$$\Delta P_X = ?$$

بالاستبدال $\Delta P_X = \frac{2 \times 0.66 \times 10^{-33}}{10^{-13}} = 13.2 \times 10^{-21}\ \text{K.g m s}^{-1}$

قيمة عدم التأكد في الحركة يمكن إهمالها في حالـة أنظمـة الميكروسـكوب ولا يمكـن إهمالها في حالة الالكترون حيث ان كتلة الالكترون $9 \times ^{-13}$ ك جرام .

مثال : إحسب عدم التأكد في السرعة أ – (كرة السرعة ذات الكتلة 0.146 kg) . .
ب – الالكترون ذي الكتلة (1.00×10^{-31} kg) لو علم أن الوضع المستقر في خلال مسافة (1.00×10^{-11} m) والتي تقدر تقريبا 10% لمتوسط قدره الذرة .

الحل

A- : $\Delta X \Delta m v \simeq \frac{h}{4\Pi}$

$$\Delta v = \frac{7.24 \times 10^{-32}\ K.g\, m^2 s^{-1}}{0.146 K.g \times 1.00 \times 10^{-10}\ m} \simeq 4.96 \times 10^{-20}\ ms^{-1}$$

B- $$\Delta v = \frac{7.24 \times 10^{-32}\ K.g\, m^2 s^{-1}}{0.1110^{-31} K.g \times 1.00 \times 10^{-11}\ m} \simeq 7.9 \times 10^{-8}\ ms^{-1}$$

ومن سياق المناقشة السابقة يمكن ان نقرر اساسا خطأ لمخطط بوهر لجسيم صغير (اليكترون) لها مدارات لمسافات محددة من النواة . إذا الفروض استطاعة عمل اشكال حول كل من الوضع والسرعة للالكترون في آن واحد . لانستطيع عمل شكل محدد للتوزيع الالكتروني في ذرة ويكون ثابت ومتواز للتعبيرات المحتملة لايجاد الالكترون عند أي نقطة في الفراغ .

ولنا أن نسأل أين يكون الالكترون حول النواة ؟ ولكن لنا فقط ان نتكلم حول إحتمال وجودة حول النواة ، ربما يكون عند مسافات مختلفة في عدة مواضع 1 ، 2 ، 3 انجستروم وحتى 100 انجستروم من النواة هذه الاحتماليات تأخذ قيم محددة .

1 – دالة الموجة (Ψ) The wave function

بني وصف الموجة علي دراسة الاحتمالية علي الشكل التالي . نتصور جيب زاوية بسيطة لموجه تتولد علي طول خط ، وأن السعة تتغير من قيمة (+ 1) مارا بمنخفض (– 1) . ولذا يمكن أن نقيس شدة الموجه بمربع السعة والتي دائما تكون موجبة ، لهذا بالمثل دالة الموجه ψ – نوع لدالة السعة .

لذا فإن أي الكترون له صفات الموجه ، يمكن أن يوصف كدالة موجه ψ أو ψ (X, Y,Z) . والأخيرة تعني ان ψ دالة للمحاور (X, Y and Z) وتؤخذ دالة الموجه

بقيمة موجبة أو سالبة أو قيمة تصورية . واحتمالية الوجود للإلكترون في أي حجم عنصر في الفراغ تتناسب طرديا مع القيمة المطلقة المركبة لدالة الموجه والقياسات الكثافة للشحنة الالكترونية تعطي من $(\psi)^2$ وليست (ψ) . ورياضيا يمكن أن تكون

$$\text{Probability } (X, Y, Z) \propto [\psi\,(X, Y, Z)]^2$$

ولذا يجب أن نشير لتفسير آخر أن الاحتمالية لوجود الكـترون في حجـم أي عنصـر يكون حقيقي أو موجب ولهذا فإن (ψ) مربعها يعطي هذا المطلوب .

The Schrodinger Equation معادلة شرودنجر

كتـب العـــالم النمســـاوي الفيزيـــائي شرودنجـــر معادلـــة الموجـــه (1927) Austrian physicist Erwin Schrodinger عـن وصـف السـلوك المـزدوج للإلكـترون وأوجد شكل المعادلة بالاحداث الرياضي . واستخدمت لحساب طاقة النظـام المكونـة مـن النواة والالكترون وقورنت مع القيم المحسوبة لتبين التصحيحات لدالة الموجه المفترضة .

وتعطي المعادلة التفاضلية العامة لتحرك الموجه في اتجاه واحد بهذا التعبير .

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial X^2} = \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} \qquad -1$$

حيث (ϕ) تمثل الازاحة ، v – السرعة . لكي نفصل المتغيرات يلزم $\phi(X, X \sin$ $2\,\Pi\, vt = t)$ – بالاستبدال في المعادلة (1) نحصل علي

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial X^2} + \frac{4\Pi^2 v^2}{v^2}\psi = 0 \text{ or } +.\frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2} + \frac{4\Pi^2}{\lambda^2}\psi = 0 \qquad -2$$

حيث ان (ψ) دالة الموجة

والتعبير عن الثلاث محاور هي :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \psi^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 \psi^2}{\partial Z^2} + \frac{4\Pi^2 \psi}{\lambda^2} = 0 \qquad -3$$

حيث أن

$$\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} = \nabla^2 \text{ (delsquared)} \qquad -4$$

حيث ∇^2 دالة للمحذوف

كما تعرف (Laplacin operator)

والمعادلة (3) تعرف بمعادلة الموجه مع الزمن المحسوب . لتطبيق هذه المعادلة لمادة موجه (wave natter). فإن علاقة دي بوروجلي"De Broglie" يمكن استخدامها كما يلي :

$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{mv}$$

وباستبدال الرمز (λ) في المعادلة (3) نحصل علي

$$\nabla^2 \psi + \frac{4\Pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi = 0 \qquad -5$$

وعليه فإن المجموع = طاقة الوضع + الطاقة الحركية

$$E = V + ½ m v^2$$

$$\text{or} \quad ½ m V^2 = V - E$$

$$\text{or} \quad V^2 = \frac{2}{m} (E - V)$$

بالاستبدال في المعادلة (5) القيمة (v^2) نحصل علي :

$$\nabla^2 \psi + \frac{4\Pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \qquad -6$$

والمعادلة الأخيرة (6) هي المعادلة المعلنة والتي خصت في التطبيق لسلوك الالكترون في ذرة الأيدروجين .

ومعادلة شرودنجر (6) يمكن إعادة توزيعها لتعطي هذا الشكل

$$(- \frac{h^2}{8\Pi^2 m} \nabla^2 + V) \psi = E \psi \text{ or } H \psi = E \psi \qquad -7$$

حيث (H) تعرف Hamiltonian operator (معامل هاميلتون) وتبين عدة طرق للتعبير عن مجموعة الطاقة للنظام ، والطاقة الحرة ، (E) – هي قيمة عددية للطاقة .

تطبيقات معادلة الموجه لشرودنجر لذرة الايدروجين

Application of the Schrodinger wave equation to the hydrogen atom

نتصور ان إلكترون أحادي يتحرك في ذرة أيدروجينية والذي يمكن تمثيله بالمعادلة الموجيه الاتية :

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\Pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \qquad -8$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Z^2} + \frac{4\Pi^2 \psi}{h^2}(E - V)\psi = 0 \qquad -9$$

وبالرغم من المعادلة السابقة من صحتها تماما . الا أنها غير مناسبة للحل في الشكل الدائري المنتظم للمجال الساكن (Potential field) تستبدل محاور الاقطاب (r, θ and ϕ) للاحداثيات (X, Y, and Z) والعلاقة بين هذين النوعين يمكن كتابتها كالتالي:

$X = r \sin\theta \cos\phi$

$Y = r \sin\theta \sin\phi$

$Z = \cos\theta$

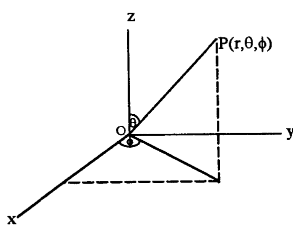


Fig (3) Relationship cartesian coordinates and polar coordinates.

ويمكن ان تتناسب محاور كارتيزيان الى محاور قطبية وتستبدل طاقة الوضع (V) بالقيمة $\frac{-e^2}{r}$ في المعادلة رقم (8) .

$$\frac{1}{r^2} - \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 . \frac{\psi \partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin\theta} - \frac{\partial}{\partial \theta}(\sin\theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \right.$$

$$\frac{8\pi m}{h^2}(E + \frac{e^2}{r})\psi = 0 \qquad -10$$

هذه الدوال تعطي حل للمعادلة (10) يمكن كتابتها كحاصل ضرب الثلاث دوال ، كل دالة تحتوي من الثلاث محاور (r, θ and ϕ) والحل يمكن أن يكون

$$\psi = (r, \theta, \phi) = R(r)\,\Theta(\phi)\,\Phi(\phi) \qquad -11$$

وتعطي حل المعادلة السابقة أعداد الكم الثلاثة . عدد الكم الاساسي ويرمز (N) – كما هو في الجزء (R(r)) لدالة الموجة وعدد الجم الثانوي أو الجانبي (I) وكما يلاحظ في (Θ) واما الأخيرة فهو عدد الكم المغناطيسي (m) كما في (Φ) .

عدد الكم الاساسي (N)

في ذرة الأيدروجين حيث كثافة الكترون تأخذ شكل بيضاوي منتظم وكما ان جميع الاشتقاقات التي تعتمد علي خواص الزاوية (θ and ϕ) سوف تختفي وهذه الصورة المبسطة للمعادلة (10) .

$$\frac{1}{r^2} - \frac{\partial}{\partial r}(r^2.\ \frac{\psi\partial}{\partial r}) + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E + \frac{e^2}{r})\,\psi = 0$$

$$\text{or } \frac{\partial^2}{\partial r^2}\,\psi + \frac{2}{r} - \frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E + \frac{e^2}{r})\,\psi = 0 \qquad -12$$

وسوف نأخذ الحل للشكل الدائري

$$\psi = e^{-ra},\ \frac{\partial\psi}{\partial r} = -a.e^{-ra} \text{ or } \frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} = a^2.e^{-ra} \qquad -13$$

وباستبدال القيمة $\frac{\partial^2}{\partial r^2}$ في المعادلة رقم 12 نحصل علي

$$a^2.e^{-ra} + - \frac{2}{r}(-a^2.e^{-ra}) + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E + \frac{e^2}{r})\,e^{-ra} = 0$$

$$\text{or. } e^{-ra}\{a^2 - \frac{2a}{r} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E + \frac{e^2}{r})\} = 0 \qquad -14$$

القيمة $e^{-ra} \neq 0$ لكل قيم r – ولهذا فإن المعادلة السابقة يمكن كتابتها

$$a^2 - \frac{2a}{r} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E + \frac{e^2}{r})\} = 0 \qquad -15$$

حيث ان قيمة (r) كبيرة جدا اذا القيمة ($\frac{2a}{r}$) والقيمة ($\frac{e^2}{r}$) تصبح مهملة أو صغيرة والمعادلة رقم (15) تصبح في الشكل

$$a^2 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E = 0 \text{ or } E = -\frac{a^2 h^2}{8\pi^2 m} \qquad -16$$

وباستبدال قيمة (a) في المعادلة (16) نحصل علي

$$E = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \quad ، \text{و} \quad \text{or} = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2})\} \qquad -17$$

حيث $n = 1$

معادلة شرودنجر اعطت نفس النتيجة كما في نظرية بوهر لطاقة الالكترون في المدار الأول لذرة الايدروجين . لهذا فإن الحل الامثل لـ (R) يتطلب ادخال عدد الكم (n) . ويوجد عدد الكم (n) الطاقة الالكترونية للذرة ومتوسط المسافة بين النواة والالكترون ، كما تصف حركة الالكترون في المدارات ، وعدد المدارات الكلية 4,3,2,1 .... كما ان مستوي الطاقة ...... K, L, M, N, O, P والذي يعبر عنه .... ,n = 1, 2, 3, 4 علي التوالي . وأيضا تعطي (n) عدد الأغلفة في السحابة الالكترونية ، المنفصلة عن كل قيمة من (n) والتي تعرف تقاطع المدارين ، وعدد هذه التقاطع تعطي بواسطة (n − 1) ويرمز لها بـ (ℓ)حيث (ℓ) عدد الكم الجانبي Azimuthal quantum number .

2 – عدد الكم الثانوي 2-Azimuthal quantum number

من المعادلة رقم (11) والمشتقة من المعادلة رقم (10) :–

$$\psi = (r_1, \theta, \phi) = R(r)\, \Theta(\phi)\, \Phi(\phi)$$

حيث ان (ψ) دالة عامة للمحاور الثلاث (r, θ and ϕ). ولو استبدلنا R, Θ and Φ للدالة ψ في المعادلة (10) وضربها في القيمة $\frac{r^2 \sin\theta}{R\Theta\Phi}$ نحصل علي :

$$\frac{\sin^2\theta}{R}\frac{d}{dr}(r^2 \cdot \frac{dR}{dr}) \frac{\sin^2\theta}{d\theta}\frac{dR}{dr} + (\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta}) \frac{1}{\Phi} \cdot \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} +$$

$$r^2 \sin^2\theta \cdot \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E + \frac{e^2}{r}) = 0 \qquad -18$$

ثم بإحلال القيمة ($\frac{1}{\Phi} \cdot \frac{d^2\Phi}{d\phi^2}$) بالرمز ($-m^2$) والقسمة علي $\sin^2\theta$ وإعادة تعديل المعادلة السابقة نحصل علي :

$$\frac{1}{R} \cdot \frac{d}{dr}(r^2 \cdot \frac{dR}{dr}) + r^2 \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E + \frac{e^2}{r}) = +$$

$$\frac{1}{\Theta \sin\theta} - \frac{d}{dr}(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta}) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} = 0 \qquad -19$$

ولتبسيط المعادلة (19) سوف نضع القيمة (الشقوق) وهي :

$$\frac{1}{R} \cdot \frac{d}{dr}(r^2 \cdot \frac{dR}{dr}) + r^2 \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E + \frac{e^2}{r}) = \beta$$

$$\frac{1}{\Theta \sin\theta} - \frac{d}{dr}(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta}) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} = -\beta$$

اذا لحل معادلة (Θ) نلاحظ أنها معقدة الإجراء ، ولهذا فإننا سوف نضع النتيجة بدون برهان ، والحل المقبول لـ (Θ) هو :

$$\beta = \ell(\ell + 1)$$

حيث (ℓ) تأخذ القيمة ... ... ,$|m|, |m| + + 1, |m| + 2$ والتي تعرف عدد الكم الثانوي Azimuthal quantum number . هذا العدد الكمي يعطي شكل المدار . وهذه القيمة تطابق للقيمة (n) وتشقق بواسطة (n – 1) وأيضا تسمي بعدد الكم الثانوي هذه القيمة (ℓ) نجد على أي حال شكل المدارات اما دائرية أو (دمب بيل) (dumbbell) أو أي شئ معقد وأيضا تعنى قيمة العزم الزاوي لحركة الالكترون حول النواة ، وأن العزم الزاوي يمكن تقديره بالمعادلة الآتية :

$$m\,v\,r = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\ell(\ell+1)}$$

وهذه المعادلة الأخيرة توضح شكل الخطوط الطيفية الدقيقة لطيف الأيدروجين ، اذا تضيف مساندة لافتراض سمرفيدل (Sommerfelds, assnmption) والتي تنص علي ان المدارات الذرية في بعض الأحيان بيضاوية الشكل وليست أنها دائرية . ويربط عدد الكم الثانوي بعدد الكم الأساسي في إيجاد المدارات المشتقة مثل (1S, 2S, 2p ..... etc) .

2 – عدد الكم المغناطيسي 2- Magnatic quantum number

الشق [Φ] في المعادلة (18) وهو الثالث لا يتغير كل من (Φ and r) وبالتالي فإن مجموع كل الحدود في المعادلة (18) تؤول للصفر لكل قيم المعادلة لكل ϕ ، ولو أن $\frac{1}{\Phi}\cdot\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}$ ثابتة وهذه القيمة الثابتة توضع بدل منها $(-m^2)$. إذا يمكن كتابة .

$$\frac{1}{\Phi}\cdot\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2$$

والمعادلة (Φ) يمكن كتابتها كالآتي :

$$\Phi = a \operatorname{Sin} m\phi$$

مع الأخذ في الاعتبار ان (Φ) محدودة ولا يمكن ان تتجاوز القيمة (a) ويلاحظ انها دالة جيب هذا يعنى انها مستمرة كما أنها ليست قيمة واحدة ، ما لم تكن (m) عدد صحيح ولو أحللنا او استبدلنا (ϕ) بالقيمة $(2\pi + \phi)$ فاننا سوف نعود الي نفس النقطة في الفراغ ، ولكن $(\operatorname{Sin} m\phi)$ ليست نفس $\sin m\,(2\pi + \phi)$ لو ان (m) ليست لها كل الأعداد . لهذا ولكي تكون الدالة (Φ)مقبولة في معادلة شرودنجر فإنه من المطلوب ان (m) يجب ان تكون .... ,m = + 0, + 1, 2 حيث (m) تعرف بعدد الكم المغناطيسي .

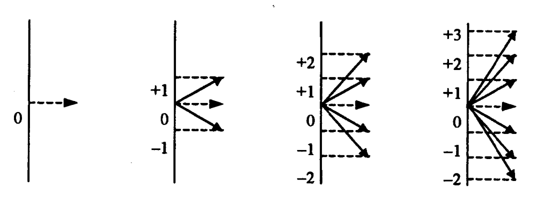


Fig. (4)

وتولد حركة الالكترون حول النواة مجال مغناطيسي ، والذي يمكن تمثيله كما لو كان موجه في إتجاه المجال المغناطيسي الخارجي . فنلاحظ مثل هذه الموجهات تكون صفر كما في المدار (1 S) – المنتظم الدائري . بينما لو وجد أكثر من مدار واحد فلا يمكن لكل الخطوط الواقعة تحت تأثير المجال المغناطيسي ان تكون متساوية وعليه فإن (m)

عدد الكم المغناطيسي هو الذي يبين الفرق بين هذه الخطوط واتجاهاتها . كما في الشكل (4) يلاحظ أن ثلاثة خطوط في (ℓ = 1) وتمثلها المدار (P) وبالنسبة (ℓ = 2) يوجد خمسة خطوط وتمثلها المدار (d) وكذلك في المدار (f) سبعة خطوط .

والوصف المبرهن للالكترون بواسطة الاعداد الكمية الثلاثة السابقة ليست كاملة لوصف الالكترون في الذرة . وبالتالي يجب اضافة عدد كم رابع ويرمز له بالرمز (S) والذي يعرف بعدد الكم المغزلي . والذي نتناوله فيما بعد لشرح سلوك الالكترون التفصيلي .

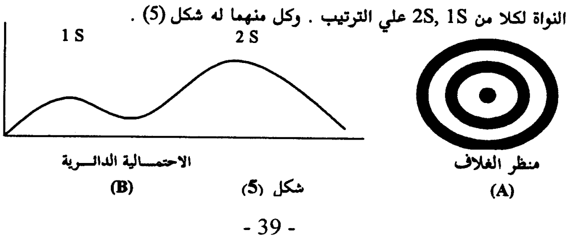
عدد الكم المغزلي Spin quantum number

يكون عدد الكم المغزلي مصاحبا لحركة الالكترون المغزلية في الذرة ، وعدد الكم المغزلي (S) يأخذ القيم ($+ \frac{1}{2}$ or $- \frac{1}{2}$) . والعلامة الموجبة او السالبة المشار اليها تبين الي حركة الالكترون حول النواة ، فإما ان يكون في اتجاه عقارب الساعة او عكس اتجاه العقارب . واتجاه الحركة يمكن تحديده بواسطة المجال المغناطيسي المصاحبة للالكترون الموجودة التي تعود الي تفاعلاتها الداخلية مع تأثير المجال المغناطيسي الخارجي وقيمة العزم المغزلي للالكترون هي $\frac{1}{2}(h / 2\pi)$ or $- \frac{1}{2} h / 2\pi$ وعليه فإن قيمة العزم المغناطيسي تعطي من هذه العلاقة .

$$\text{angular momentum} = m\,u\,r = \frac{1}{2\pi}\sqrt{s(s+1)}$$

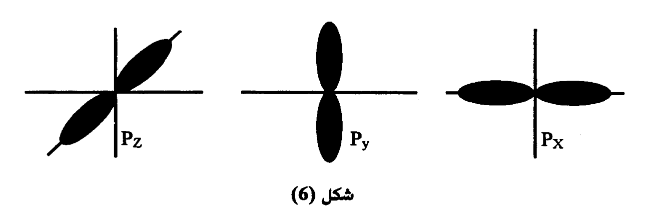
اشكال الافلاك الإلكترونية

يوضح الشكل (1S) للساحبة الإلكترونية كما في الشكل (A,B) وكذلك السحابة الإلكترونية للفلك (2S) . وهذا يتضح أنه يوجد مكانان تزداد فيهما احتمالية وجود الالكترون وتكون أكبر ما يمكن عندهما ، فنجد أحدهما قريب من النواة والثاني أبعد عن النواة لكلا من 1S ,2S علي الترتيب . وكل منهما له شكل (5) .



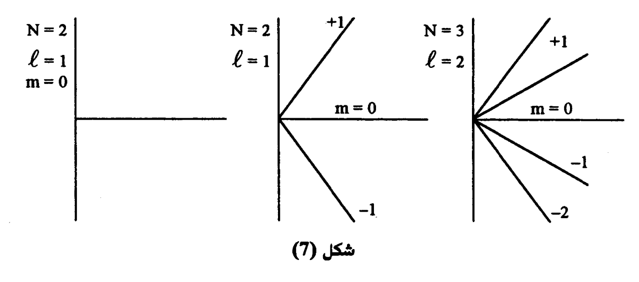
(B) شكل (5) (A)

أما إذا نظرنا الي اشكال الغلاف P فإنها تأخذ الأشكال ذو شكل أحـد فـروع الـوردة وهي ثلاث فروع $2P_X$, $2P_y$, $2P_Z$. شكل (6)



شكل (6)

ولو أردنا أن نوضح تأثير المجال المغناطيسي علي كل مـن الغـلاف (S) ، والغـلاف (P) فإننا نلاحظ أن المجال المغناطيسي ليس له تأثير علي طاقة الإلكترون في الغلاف (S) حيث شكله دائري . ولكن بالنسبة للغلاف (P) الجـانبي فليسـت دائريـة الشـكل لذلـك تختلف عن الآخري في الميل أو الاتجاه في الفراغ . وفي غيبا المجـال المغناطيسـي فإنـه لا يمكن التفرقة بين الأفلاك أو الأغلفة المختلفة . وعليه يجب إضافة عدد كم رابع لكي يميز وضع الالكترون في الذرية شكل (7) .



شكل (7)

مبدأ الاستثناء لباولي Pauli Exclusion Principle

ينص علي أنه لايمكن أن يتواجد إلكترونان في الذرة الواحـدة أو في الغـلاف الواحـد لهما نفس أعداد الكم الأربعة . وبفرض تساوهما في أعداد الكم الثلاثة ℓ, N, M فإنـهما لابد وأن يختلفان في عدد الكم الرابع (ms) وهو المغزلي بمعنى يـدور إلكـترون مـع اتجـاه عقرب الساعة والآخر عكس الاتجاه أي (+ ½ ,– ½)، لـذا نجـد أن المسـتوي الفرعـي (1S) فإن عدد الأفلاك واحد ويكون عدد الإلكترونات إثنان . وإذا كان المسـتوي الفرعـي (2S) فإنه يحتوى علي عدد من الإلكترونات اثنان أيضا وإذا كان 2P فيكون عدد الأفلاك ثلاثة وعدد الإلكترونات لكل مستوي فرعي ستة اليكترون فيكون عدد الإلكترونات الكلـي في المستوي ثمانية أي اثنان في 2S ، ستة في 2P . وإذا كان المسـتوي الفرعـي (3) فنجـد (s, p, d) فبالنسبة (d) نجد أن عدد الأفلاك لكـل مسـتوي فرعـي خمسـة فيكـون عـدد الإلكـترونات لكـل مسـتـوي فرعـي (10) فيكـون المجـموع 18 = 10 + 6 + 2 . وبالنسبة للمستوي الفرعي (4) فنجـد أنه يحتـوي علـى مـدارات فرعيـة s, p, d, p فنجد أن عدد الأفلاك 7 وعدد الإلكـترونات في هذا الفلـك 14 فيكـون المجمـوع الكلـي 32 = 14 + 10 + 6 + 2 .

وعلى العموم فإنه بالنسبة للأشكال الهندسية (d) ,(F) هما اكثر تعقيدا عند مقارنتها بالأفلاك . ومن الجدير بالذكر أن الأفلاك (d) ، أو F متساوية في الطاقة إلا أن انحرافهما في الفراغ مختلفة .

طاقـة الأفـلاك

الطاقة الإلكترونية المرتبطة بالإلكترون في الـذرة تكـون دالـة لقيـم أعدادهـا الكميـة (N, L, m) . ففي طيف ذرة الأيدروجين طاقة الإلكـترون في مسـتوى كـم أساسـي معـين وتكون ثابتة مهما كان المسـار الـذي ينتمـي إليـه الإلكـترون بمعنـى أن الطاقـة المصاحبـة للإلكترونات في المسارات s, p, d, f لأي مستوي كم محدد تكـون واحـدة . هـذا بالنسـبة لذرة الأيدروجين .

وبالنسـبة لـذرات أخـرى غـير ذرة الأيـدروجـين فإنـه يوجـد اختـلاف في الطاقـات الصاحبة للمسارات المختلفـة في نفـس عـدد الكـم الرئيـسي . كمـا ظـهر ذلـك مـن دراسـات أطـياف هذه العناصـر . وعليـه فـإن طاقـة الأفـلاك تكـون علي هـذه الصـورة

1S < 2S < 2P < 3S < 3P < 4S < 3d < 4P < 5S < 4d < 5P < 6S .....

ويتضح أن الأفلاك 3P تقع قبل الفلك 4S .

وعلى ذلك توجد عدة قواعد تتحكم في توزيع أو ترتيب الإلكترونات في المدارات الذرية . وبالتالي يمكن ترتيب الإلكترونات في الذرات المختلفة بحيث يمتلئ كل مدار بعدد من الإلكترونات ويجب ان ،اخذ في الاعتبار طاقة الإلكترون وحركته المغزلية .

وقد افترض هوند Hund عدة افتراضات وهي :

1 – تميل الإلكترونات الي ان تتفادي علي ذرة الإمكان وجودها في نفس الفلك .

2 – الإلكترونات الموجودة في أفلاك متكافئة تميل الي اكتساب نفس الدوران المغزلي .

وعند وضع الترتيب الإلكتروني في الذرات المختلفة يلزم اتباع هذه القواعد .

1 – لكل غلاف إلكتروني يحدده المقدار $2n^2$ حيث ان (n) رقم الغلاف .

2 – عدد الإلكترونات التي تتحدد بالمقدار $2n^2$ يجب ان تتوزع علي الأفلاك S, P, d, f بحيث أن العدد الموجود في كل فلك يحدده ما يسمي بسعة التماسك الإلكتروني .

3 – يمكن لكل فلك أن يحتوي علي الكترون واحد أو أثنين . بحيث يكون لهما نفس المسار وبشرط حركة دورانها المغزلية متضادة .

4 – يمكن للإلكترون أن ينتقل من مدار الي مدار آخر بحيث اكتسابه طاقة أو فقده كمية من الطاقة .

5 – تفضل إلكترونات أن تشغل أفلاك في حالة منفردة قبل ان تتزاوج .

6 – ليس من الضروري لكل الأفلاك المكنة ذات مستوي الطاقة الأقل أن يبدأ امتلاء الفلك ذات الطاقة الأعلى كما هو ملاحظ في 3d, 4S .

التركيب الإلكتروني للذرات Electron configuration of Atoms

قاعدة الثمانية – نظام لانجمور

في عام 1919 وضع لانجمور اول شكل من أشكال ترتيب الإلكترونات خارج النواة وكان الافتراض الأساسي ينطبق علي الغازات الخاملة حيث ان الغازات الخاملة هي أكثر الأنظمة الإلكترونية ثباتا . فمثلا الهيليوم يحتوي علي إلكترونين وكذلك النيون يمكن مشبع بـ 10 الكترونات وهو الذي يلي الهيليوم مباشرة وهكذا وبتوالي التركيب الإلكتروني فإننا نصل الي ذرة ترتيبها الإلكتروني 32 ,18 ,8 ,8 ,2 . وعموما فإنه فشل في شرح سلوك العناصر ذات الأوزان الكبيرة .

التركيب الإلكتروني لذرة بوهر :

أعلن بوهر في عام 1921 من دراسة أطياف إشعاع العناصر عند ترتيب الإلكترونـات ويتلخص نظامه .

1 – أقصي عدد الإلكترونات التي يمكن وجودها في مدار معـين مقـداره $2N^2$ حيـث أن (N) رقم المدار .

2 – أقصى عدد من الإلكترونـات في المـدار الخـارجي في الـذرة هـو 8 والمـدار التـالي للخارجي هو 2 .

3 – ليس من الضروري ان يكتمل المدار قبل أن يبدأ مـدار آخـر بعـده في التكويـن . وإنما الأصل لم يبدأ مدار جديد الا بعد اكتمال المدار الخارجي علي 8 إلكترونات .

4 – المدار الخارجي لا يمكن ان يحتوي على إلكترونين في الوقت الذي يحتوي فيه المدار ما قبل الخارجي علي أكثر من 9 كما هو ملاحظ في الدورة الرابعة .

ففي ذرة الأيدروجين وهي اصفر الذرات وهي التي تحتوي علي الكترون واحد ولذلك يكون التركيب الالكتروني $1S^1$.

وبالنسبة للهيليوم فيكون تركيبه الإلكتروني هو $1S^2$ وبذلك تكتمل الدور الأولي وتبدأ الدورة الثانية بعنصر الليثيوم والتركيب الإلكتروني $1S^2\,2S^1$ وكذلك الـبريليوم $1S^2\ 2S^2$ وهكذا في التركيب الدوري نجد البورون $S^2\,2S^2\,2P^1$ فيكون التكافؤ (3) علي هذا الشكل $1S^2\,2S^1\,2P_x^1\ 2P_y^1\ 2P_z^0$ وهكذا الكربـون رباعـي التكافـؤ $1S^2\ 2S^2\ 2P_z^2$ فيكـون $1S^2\,2S^1\,2P_x^1\ 2P_y^1\ 2P_z^1$ وهكذا نصل الي تركيـب ذرة النيـون ويكـون مكتمـل بـ 10 إلكترونات .

وتبدأ الدورات الثالثة بذرة الصوديوم وهي أيضا دورة قصيرة .

Ar_{18}, Cl_{17}, S_{16}, P_{15}, Si_{14}, Al_{13}, Mg_{12}, Na_{11}

أشكال التكافؤ في الدورة الثانية والثالثة . كما هو ملاحظ ان تكافؤ الدورتان في الحالة العادية واحد ولكن في الحالة النشطة نجد أن التكافؤ يزداد من (1) وحتـى يصـل الي (4) ثم يبدأ في النقصان حتي يصل الي حالة الصفر ولكن الـدورة الثـالث فـإن التكـافؤ مـن (1) حتى (7) ولكن يلاحظ في كلا الدورتان المجموعة الثامنة لها تكافؤ صفر كما في ذرة النيون والأرجون كما يلاحظ في هذا النظام .

التكافؤ في الحالة النشطة	0	1	2	3	4	3	2	1
عناصر الدورة الثانية	Ne	F	0	N	C	B	Be	Li
التكافؤ في الحالة العادية	0	1	2	3	2	1	0	1
عناصر الدورة الثالثة	Ar	Cl	5	P	Si	Al	Mg	Na
التكافؤ في الحالة النشطة	0	7	6	5	4	3	2	1

وتبدأ الدورة الرابعة وهي دورة طويلة وتبدأ بذرة البوتاسيوم (19) ثم يليه الكالسيوم (20) 2, 8, 8, 2 ثم السكانديوم ويكون التركيب $(Ar)3d^1\ dS^2$ نظرا لذلك نلاحظ ظهور (3d) وتنتهي بالخارصين وهو العاشر $Zn(Ar)\ 3d^{10}, 4S^2$.

ومن الجدير بالذكر أنه في طبقة (d) توجد المنطقة الأكثر استقرارا وهي النصف معتلئة أو المتلئة كما في (Cr) $Cr(Ar)3d^5\ 4S^1(Cr)$ وكذلك بدلا من $Cr(Ar)\ 3d^4\ 3d\ 4S^2$ وكذلك في النحاس $Cu(Ar)3d^{10}4S^1$ وكذلك بدلا من $Cu(Ar)\ 3d^9\ 4S^2$. وتنتهي هذه الدورة بالغاز الخامل بذرة الكربون $Kr(Ar)3d^{10}, 4S^2, 4P^6$ ، او التركيب الالكتروني 2, 8, 18, 8 .

نلاحظ ان هذه الدورة تنقسم الي ثلاثة أقسام :

1 – عناصر يدخل التركيب الالكتروني في الطبقة (الغلاف) 4S وهي البوتاسيوم والكالسيوم .

2 – عناصر يدخل الالكترون فيها في الطبقة 4P وهي العناصر تبدأ من الجاليوم الي الكريبتون .

3 – عناصر يدخل الالكترون فيها 3d وهي العناصر من الكادميوم الي الخارصين .

وهذا النوع (العناصر الانتقالية) . وكما هو ملاحظ ان التكافؤ يقع في المدار (الطبقة 4S, 3d) وبذلك نجد أنه توجد عدة تكافؤات في هذه الدورة .

فمثلا الفانيديوم قد يتخذ التكافؤات 2 ,4 ,5 وفي الكروم قد يصل الي التكافؤ الي 5 وفي المنجنيز يصل الي 7 . كما نجد أن بعض العناصر لا تأخذ الا تكافؤ لا يزيد عن 3 كما في الحديد ، الكوبلت ، النحاس ، النيكل . اما الخارصين لا يكون إلا ثنائي التكافؤ فقط . كما أن العنصر السكانديوم لا يتميز الا ثلاثي التكافؤ . ما يشبه الدورة الرابعة الطويلة التي تلي ذلك والتي تبدأ بذرة الروبيديوم والتي تحتوي علي 18 عنصرا .

كما توجد دورة طويلة تلي ذلك ويوجد بها 32 ذرة منها 18 تشبه في تركيبها تقريبا عناصر الدورة السابقة . ثم تملأ طبقة أخرى بـ 14 ذرة وهي الطبقة 4F وهي ما تعرف

باللانثانيدات ،وهي عناصر انتقالية ، واللانثانوم نفسه عنصر انتقالي يبـدأ في 5d . وذلك يكون امتلاء الطبقات في هذه الدورة كالتالي :

1 – امتلاء الطبقة 6S عنصر السيزيوم ، الباريوم .

2 – 5d في عنصر اللنثانيوم .

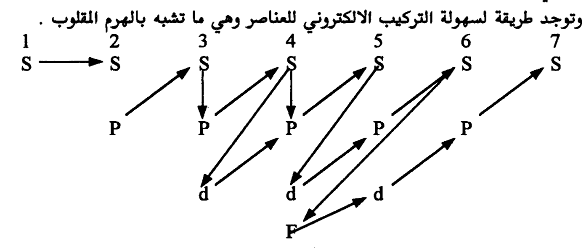
3 – 4f عناصر اللانثانيدات .

4 – 5d والتي كانت قد بدأت في عنصر اللانثانيوم حتي عنصر الزئبق .

5 – 6p والتي بدأت بعنصر الثاليوم وتنتهي بالنصر الخامل الرادون .

وفي الدورة السابقة لا يوجد الا 17 عنصرا فقط . وبذلك يتضح أن بالجدول الان 103 عنصرا والمفروض أنه يحتوي على 128عنصرا . إذا افترضنا ان الدورة الأخـيرة يجـب ان تحتوي علي 32 عنصرا كالدورة السابقة .

وتوجد طريقة لسهولة التركيب الالكتروني للعناصر وهي ما تشبه بالهرم المقلوب .



- اكتب التركيب الاليكتروني للقصدير 50

الحلـــــ

بناءا علي القيمة 50 سيكون التركيب المقترح هو :

$1S^2$ $2S^2$ $2P^6$ $3S^2$ $3P^6$ $3d^{10}$ $4S^2$ $4P^6$ $4d^{10}$ $5S^2$ $5P^2$

- اكتب التركيب الاليكتروني للعنصر 70

الحلـــــ

يكون التركيب المقترح هو :

$1S^2$ $2S^2$ $2P^6$ $3S^2$ $3P^6$ $3d^{10}$ $4S^2$ $4P^6$ $4d^{10}$ $4F^{14}$ $5S^2$ $5P^6$ $6S^2$

- اكتب التركيب الاليكتروني للعنصر 74

الحلـــــ

$1S^2$ $2S^2$ $2P^6$ $3S^2$ $3P^6$ $3d^{10}$ $4S^2$ $4P^6$ $4d^{10}$ $4F^{14}$ $5S^2$ $5P^6$ $5d^4$ $6S^2$

الجدول الدوري الحديث

في عام 1911 أعلن العالم موزلي "اعتماد صفات العناصر علي العدد الذري وليست علي الوزن الذري". وتنص هذه العلاقة علي أن صفات العناصر تعتمد علي دورية الأعداد الذرية . وبهذه الطريقة أزال بعض العيوب والتي كانت في جدول مندليف . وعلى العموم هذه الصفة أيضا تكون مرتبطة ومعتمدة علي الوزن الذري كما هو في الشكل التالي. كما أعلن موزلي أيضا إلي أن نظير العنصر يمكن أن يوضع في نفس المكان مادام هذا العنصر يأخذ نفس العدد الذري . ومع ذلك فقد وجدت بعض العيوب التي مازالت موجودة ومنها :

1 – وجود الأيدروجين في المجموعة VII والمجموعة I ولم يعطي تبرير لهذا السلوك .

2 – الخواص الكيميائية للعناصر الأرضية النادرة تدل علي وضعها في المجموعة الثالثة مع اللآنثانيوم . علما بأن أعداد الذرية لهذه العناصر مختلفة .

3 – هناك عناصر في الجدول الدوري وضعت مع بعضها مع العلم بأنها مختلفة الصفات .

4 – المجموعة الثانية (مختلفة الصفات) وهي أيضا مشكلة مازالت قائمة . وعلى العموم ، فقد أمكن التغلب علي بعض من هذه المشاكل مع التركيب الذري ، كما أن هناك عناصر أخرى متشابهة الصفات ولكن فصلت عن بعضها كما يلي .

أ – الخاصية الدورية للعناصر في الجدول الدوري :

الجدول الدوري يلاحظ فيه أن دورية العناصر وتقسيم العناصر الي مجموعات نجد أنها متشابهة في الصفات وفي الخاصية ، مثلا خاصية التكافؤ فرضا .

Atomic number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
Elements	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P
First orbit	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Second orbit			1	2	3	4	5	6	7	8	8	8	8	8	8
Third orbit											1	2	3	4	5

ب – كما تم تفسير وضع عنصر الأيدروجين المختلف عن بقية العناصر الأخرى . أي أن عنصر الأيدروجين يمكن أن يفقد إلكترون ويسلك سلوك العناصر القاعدية على أنه كاتيون موجب . ويمكن أن يأخذ إلكترون ويسلك سلوكا حمضيا (سالب الشحنة) . ولذلك تم وضعه في منتصف الجدول الدوري .

جـ – الدورات الطويلة : تتحدد هذه الدورات بالتركيب الإلكتروني الخارجي لها وهو الذى يحدد نهاية الدورة ، وقد تم تصحيح هذا وعمل خطوط تبين وضع العناصر .

Periodic Table of the Elements

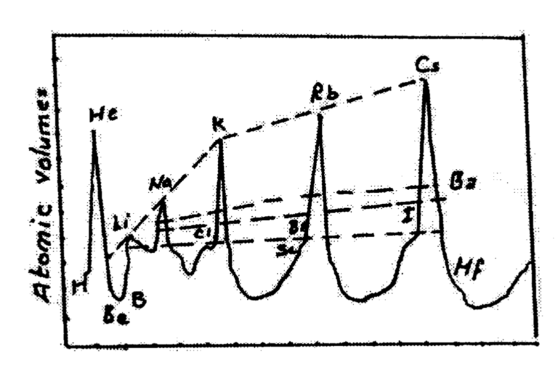
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac															

Lanthaniden Lanthanides Lantánidos	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Actiniden Actinides Actínidos	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

د – **العناصر الأرضية النادرة**: كما وجد أن السلوك الكيميائي لهذه العناصر يعتمد إعتمادا كليا علي إلكترونات التكافؤ في المدرات الخارجية والذي يظل ثابتا ، مع الزيادة في العدد الذري . وتم تصحيح كل هذا واظهار ماهيتها كما فسر الجدول الدوري الحديث طول الدورات . وأهما أيضا العناصر المجموعة المجموعة بأن وضع مجموعات B, A .

ولدراسة الخواص في الجدول الدوري

أولا : الحجوم الذرية للعناصر : نلاحظ من الشكل (1) أن الفلزات القلوية تأخذ نهايات عظمي ويقل الحجم تدريجيا داخل كل دوره ثم يأخذ مرة أخري نهائية عظمي لبدء الدورة الثانية وهكذا كما هو واضح من رسم العلاقة بين الحجم الذري والعدد الذري . كما نلاحظ أن المجموعات تأخذ أمكنة متناظرة في الرسم البياني . كما لوحظ أيضا مثل معامل التمدد ، ومعامل التوصيل الحراري والكهربي وجد أنها تعتمد على دورية الأوزان الذرية .



العدد العذري ⟵

شكل (1) العلاقة بين العدد الذري والحجم الذري للعناصر في الجدول الدوري

ثانيا : العلاقة بين أنصاف أقطار الأنوية :

أ – الأيونات الموجبة : يقل نصف القطر للذرات كلما زادت الشحنة علي الأيون فمثلا نصف قطر ذرة الحديد = 1.27 A° ، والحديدوز Fe^{++} = 0.8 A° والحديديك Fe^{3+} = 0.63 A° .

ب – الأيونات السالبة : نفس السلوك كما ذكر في (أ) حيث أن ذرة الكبريت نصف قطرها S = 1.9 A° ، وأيون الكبريت الثنائي S = 1.73 A° وأيون الكبريت السداسي S^{6} = 1.34 A° .

جـ – عناصر متماثلة في الجدول الدوري : مثل الإنتقال من دورة الي دورة مائلا . كما في عنصر الليثيوم والمغنسيوم أو السكانديوم فإننا نجد الأيونات لها متساوية فمثلا نصف قطر الأيون للأول Li^{+} = 0.78 A° ، والثاني Mg^{2+} = 0.78 A° ، والثالث Sc^{2+} = 0.73 A° وعموما كلما زاد نصف قطر الذرة كلما قل قوة الجدب بين النواة والإلكترون وكان فصل الإلكترون أسهل .

د – حجم العناصر يزداد من دورة الي دورة أكبر وهذا يعني بناء مدار آخر ، كما يتضح من التركيب الإلكتروني للعناصر التالية :

Li = 2,1 , Na = 2, 8, 1, K = 2, 8, 8, 1

هـ – يقل نصف قطر العنصر في الدورة الواحدة مع إضافة إلكترونات جديدة دون إضافة مدارات أخرى ، وهذا يرجع إلي زيادة الجذب بين النواة والشحنات الإلكترونية .

و – الدورات الطويلة : أيضا يقل الحجم تدريجيا حتي العنصر الخامس ثم يزداد تدريجيا حتى آخر المتسلسلة . وقد لوحظ أنه عند إضافة خمسة إلكترونات يكون العنصر مستقرا إلى حد ما ويعمل هذا الشكل الإلكتروني إلي منع تأثير النواة وبالتالي يكون الجذب أقل لذلك نجد زيادة في الحجم مرة اخري .

جهد التأين Ionization Potential

من المعلومات السابقة أن الإلكترون الذي يدور في مدار واحد يمكن أن يظل ثابتا في مداره ما لم يطرأ عليه تغير خارجي ، مثلا إمتصاص طاقة من مصدر خارجي أو إنبعاث طاقة ، فلو أثرنا عليها بطاقة من مصدر خارجي فإن الإلكترون سوف يرتفع وينتقل من

مدار أقل في الطاقة إلي مدار آخر أعلى في الطاقة ، وبإستمرار هذه العملية فـإن الإلكـترون يترك الذرة نهائيا تاركا على الذرة شحنة موجبـة (أيـون موجـب) وهـو مـا يسـمي جـهد التأين. ويعرف جهد التأين بأنها كمية الطاقة اللازمة للـص إلكـترون مـن مـداره (الأكـثر خارجي) من ذرة في حالتها العادية (ground state) ويمكن التعبير عنه (E) .

$$A_{(g)} + E_I \longrightarrow A^{+}_{(g)} + e^{-}$$

وبالأحرى لو إمتصت طاقة بواسطة النظام فمصطلح الطاقة يرمز لـه بعلامـة موجبـة والعكس لو النظام فقد أو أعطى طاقة فمصطلح الطاقة نرمز له بعلامة سالبة ، وعلى هـذا فإن عمليات التأين يحدث فيها إمتصاص للطاقة أي تأخذ إشارة موجبة . وطاقـة التـأين عادة تعين بطريقة التحليل الطيفي ، وتقاس بالجهد الإلكتروني (ev) "electron volt".

وطاقة التأين هي في الحقيقة بأنها "الكمية اللازمة لفصل أو لملص إلكـترون مـن ذرة تاركا حالة من التأين ، وغالبا ما يعرف بجهد التأين ".

والشكل (2) يبين العلاقة بين جهد التأين والعدد الذري

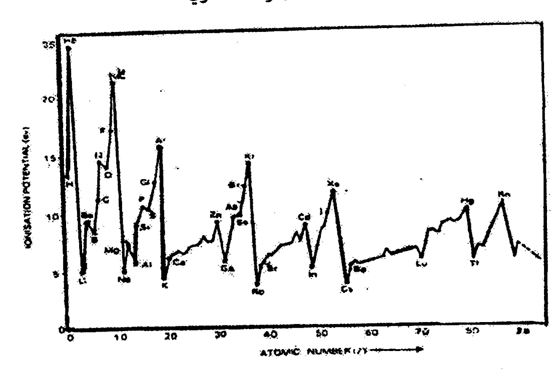


Fig. (2) Fixed ionization potentials of elements as against their atomic numbers

ويلاحظ أن الغازات النبيلة تأخذ قيم في الطاقة عالية عن العناصر الأخرى .

العوامل التي يعتمد عليها جهد التأين :
Factors on which ionization potential depends

يعتمد جهد التأين علي عدة عوامل محددة تتعلق بتوزيع الإلكترونات في المدارات وبعض من هذه العوامل هي :

1 – أنصاف أقطار الذرة :

فالذرة التي يكون لها نصف قطر كبير فمن السهل نزع الإلكترون منها وبالتالي فإن قيمة طاقة جهد التأين تكون صغيرة . لأن المسافة الكبيرة أو نصف قطر الذرة الكبير يؤدي إلي أن تأثير مركز الذرة (النواة) ليس له تأثير علي الإلكترون (جذب) وبالتالي فإن عملية الملص تكون سهلة وبأقل طاقة ممكنة .

2 – الشحنة النووية :

تؤدي الشحنة النووية الكبيرة إلي صعوبة ملص (فصل) الإلكترون . وهذا يرجع إلي أن الشحنة النووية تجذب إلكترون إلي الداخل . وتزداد الشحنة النووية في الدورة لجدول منذليف من اليسار إلي اليمين . وبالتالي فإن جهد التأين يزداد .

كما أن عملية فصل الإلكترون من المدار الخارجي يكون أسهل عنه في المدار الداخلي، أي أن جهد التأين قيمته أقل في حالة الليثيوم عنه من الهيليوم . حيث أن المدار الخارجي لعنصر الليثيوم يوجد إلكترون واحد وهذا الإلكترون مستقر بزوج من الإلكترونات في المدار (K) . وعليه فإنه بالمرور من الليثيوم (3^+) إلي الثيون (10^+) . فإن الشحنة النووية تزداد ويحدث إضافة إلكترونية إلي مدار (ومدار واحد) أي لم يتغير من مدار إلي مدار آخر ، ولهذا فإن جهد التأين يزداد . كما أننا نلاحظ أن جهد التأين في حالة النيون أقل منه في حالة الهليوم . وكذلك بالنسبة لنفس المجموعة الواحدة ، قيمة جهد التأين تقل من أعلي إلي أسفل .

3 – التركيب الإلكتروني :

نلاحظ من التركيب الإلكتروني لبعض الذرات ثابتة ، ولهذا فإن جهد التأين لها بالطبع يكون عالي ، وهذا ما نراه في الغازات النبيلة والتركيب الإلكتروني لها . كما أن العناصر المتلئة في المدارات الفرعية مثل البريليوم ، المغنسيوم ، الزنك ، الكادميون ،

الزئبق لها قيمة جهد عال نسبيا بالمقارنة بالعناصر الأخرى في نفس الدورة . وعلى هذا يمكن بالقياس والبرهان أخذه لشرح جهد التأين العالي لمثل هذه العناصر As, P, N .

4 – جهد التأين التتابعي

جهد التأين الأول هو كمية الطاقة اللازمة لسحب أو لملص إلكترون من مداره وهو ما يعرف بجهد التأين الأول ، وكذلك الثاني أو الثالث وهكذا . ويلاحظ أن جهد التأين الثاني أعلى من الأول والثالث أعلى من الثاني على التوالي .

$$A^{+} + E_2 \longrightarrow A^{+2} + e^{-}$$
$$A^{+2} + E_3 \longrightarrow A^{+3} + e^{-}$$

أي أن :

$$E_n > E_{n-1} > E_3 > E_2 > E_1$$

الميل الإلكتروني Electronaffinity

يعرف الميل الإلكتروني لعنصر ما عبارة عن الطاقة اللازمة والمناسبة عند إضافة إلكترون إلى ذرة معزولة في حالتها الثابتة . والطاقة المتحررة في مثل هذه الظروف تأخذ علامة سالبة ويتكون الأيون السالب من الذرة المتعادلة كما هو واضح من المعادلة الآتية :

$$B_{(g)} + e^{-} \longrightarrow B^{-}_{(g)} + E_{(a)} \text{ "electron affinity"}$$

من الواضح جليا أن نتفهم أن عملية الميل الإلكتروني ليست عكس التأين

$$B_{(g)} + E_{(i)} \longrightarrow B^{+}_{(g)} + e^{-} \quad \text{"ionization"}$$

كما أن العناصر التي لها تركيب إلكتروني ذابت نسبيا أو ثابت وجدت من الصعب أن تكتسب إضافة إلكترون لها . ولهذا السبب فإننا نجد البريليوم تركيبه الإلكتروني $1S^2, 2S^1$ ، والنتروجين $1S^2, 2S^2, 2P^1_x, 2P^1_y, 2P^1_z$.

حيث الأول نصف ممتلئ في المدار (S) والثاني في المدار (P) أما الأخير فجميعه ممتلئ سواء في عدد الكم الأساسي أو الفرعي . (المدار الفرعي أو المدار الأساسي) حيث يكتسب سلوك خاص . لذلك نفس الوضع يمكن أخذه في الدورة الثالثة . أما بخصوص المجموعة السابقة والتي نعنى بها مجموعة الهالوجينات فيمكن القول حدوث زيادة تدريجية من أسفل إلي أعلي (من اليود وحتى الكلور) أما الفلور حيث يتخذ وصفا خاص ربما لصغر حجمه الذري .

السالبية الكهربية للمعادن — Electronegativity of elements

تعرف السالبية الكهربية بأنها ميل الذرة لجذب إلكترون إليها . كما أن هذه العملية مرتبطة بجهد التأين والميل الإلكتروني للعنصر . ولقد حسب باولي هذه القيمة للعنصر من الفرق للطاقة الكلية للرباط بين ذرتين والطاقة المتوقعة للرابطة التساهمية بين هاتين الذرتين مقيسا بتدرج السالبية الكهربية لعنصر الفلور. معظم قيم السالبية الكهربية للعناصر أعطت قيمة محدودة قياسية مساوية 4 مقابل حساب بعض العناصر الأخرى للسالبية الكهربية . بعض من هذه العناصر حسب قيمة السالبية الكهربية لها في مجموعات .

VII	F	2.0	Cl	3.0	Br	2.8	I	2.5		
VI	O	3.5	S	2.5	Se	2.4	Te	2.1		
V	N	3.0	P	2.1	As	2.0	Sb	1.8		
IV	C	2.5	Si	1.8	Ge	1.8	Sn	1.8		
III	B	2.0	Al	1.5	Ga	1.6	In	1.7		
II	Be	1.5	Mg	1.2	Ca	1.0	Sr	1.0	Ba	0.9
I	Na	0.9	K	0.8	Rb	0.6	Sc	0.7		

نجد من هذا الجدول السابق أن قيم السالبية الكهربية تقل كلما زاد حجم الذرة . كما أن في أي دورة القيمة تزداد مع زيادة العدد الذرى وهذا يعني مع زيادة عدد الإلكترونات الخارجية .

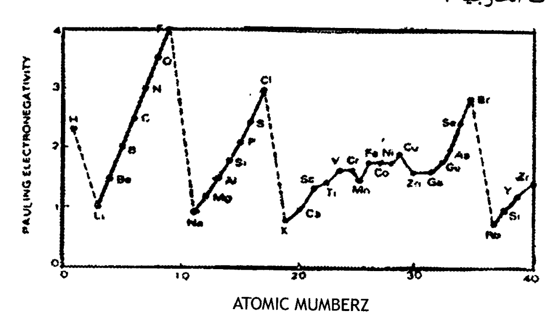


Fig. (3) Variation of electromegativity with atomic number

احسب قيمة السالبية الكهربية لذرة هالوجينية في حمض إذا علم أنه $\alpha_H = 2.21$ وكانت قيم طاقة الروابط هي :

$$HX = 360,\ X_2 = 192\ ,\ H_2 = 430$$

وإذا علم أن الفرق في السالبية بين كل من H, X هو فرق الطاقة $0.102 \times \sqrt{\Delta E}$

الحل

يمكن حسب الطاقة من القيم الآتية :

$$\Delta E = \text{diss. } E_{Hx} - \sqrt{\text{diss } E_{H_2} \times \text{diss } E_{X_2}}$$

$$= 360 - \sqrt{430 \times 192}$$

ومن العلاقة

$$\alpha_x = \alpha_H = 0.102\ \sqrt{\Delta E}$$

$$\alpha_x = \alpha_H + 0.102\ \sqrt{\Delta E} = 2.21\ \ 0.102\ \sqrt{73}$$

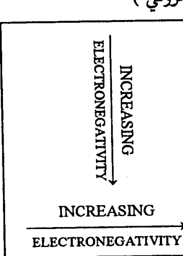
$$\alpha_x = 2.21 + 0.102 \times 8.54 = 3.081$$

مقياس ميليكان للسالبية الكهربية

اقترح مليكان مقياس للسالبية الكهربية علي حساب كل من الميل الإلكتروني وجهد التأين أي أن :

السالبية الكهربي = ½ (جهد التأين + الميل الإلكتروني)

وهذا يعني أن السالبية الكهربية تساوي ½ (I.P. + E.A.) ، القيمة علي التدريج تتناسب بأكثر أو بأقل لقيم باولنج وحيث أن 2.8 وحد مليكان تساوي وحد باولنج



الرباط الكيميائي

Chemical Bonding
-Lewis theory-

تعريفات ومصطلحات — Terms and Definitations

الرباط الكيميائي

تتكون جزيئات المواد الكيميائية من ذرتين أو أكثر مرتبطة ببعضها البعض بقوى مؤثرة بينهما . هذه القوة الناتجة عن حدوث تفاعل بين مختلفة الذرات لتؤدي في النهاية الي شكل جزيئات ثابتة والتي تعرف بالرباط الكيميائي .

إذا يعرف الرباط الكيميائي بالقوى التي تكون جزئ أو أكثر ليتماسكا مع بعضهما البعض لتؤدي في النهاية إلي جزئ ثابت .

يوجد ثلاثة أنواع من المختلفة للأربطة عرفت بواسطة الكيميائيين :

1 – رباط أيوني – الرباط التكافؤ الكهربي

2 – رباط تساهمي .

3 – رباط تناسقي – تساهمي .

مصطلح التكافؤ . غالبا ما يستخدم لسعة المعدن أو العنصر عند إرتباطه مع غيره من العناصر . في نفس الوقت لتعيين تكافؤ العنصر "عندما يرتبط عدد من ذرات الإيدروجين أو عدد مرتين من ذرات الأكسوجين في مركب ثنائي العنصر " . مثال ذلك مركب يد كـل ، يرتبط ذرة واحدة من الإيدروجين مع ذرة واحدة من الكلور . وكذلك مركب أكسيد المغنسيوم ، حيث يبين المركب أن عنصر المغنسيوم ثنائي التكافؤ .

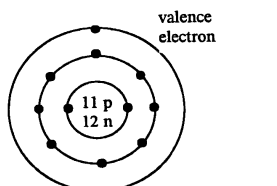
ونود أن نشير الي أن العنصر الواحد يمكن أن يأخذ عدة تكافؤات مثال ذلك عنصر الكبريت يكون ثنائي في (H_2S) ورباعي كما في ثاني اكسيد الكبريت SO_2 . وسداسى في ثلاثي أكسيد الكبريت .

إذا التكافؤ عبارة عن عدد الأربطة المتكونة بواسطة الذرة في الجزئ .

إلكترونات التكافؤ — Valence electrons

الإلكترونات في المدار الخارجي هي المسئولة عن الإشتراك في الرباط الكيميائي . ولهذا تعرف هذه الإلكترونات المشتركة بإلكترونات التكافؤ .

كما في الأمثلة الآتية عنصر الكلور وعنصر الصوديوم نجد أن التركيب الإلكتروني للأول 7 ,8 ,2 والتركيب الإلكتروني للثاني 1 ,8 ,2 . ففي الأول يحتوي علي سبعة والثاني علي واحد في المدار الخارجي لكل منهما . لذا يمكن أن نفرق بين هناك إلكترونات تشترك في الرباط والكترونات أخرى لا تدخل في الإشتراك . وهذا ما يوضحه شكل لويس لذرة الصوديوم .



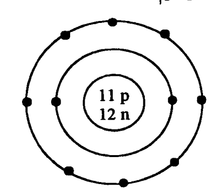


Fig. (1) the Lewis symbol Na represents the nuclous and the outer electrons arranged as 2,8, minus the valence electrons.

وكما في رموز لويس لكل من كلوريد الأيدروجين ، وأكسيد الكبريت

H ∘ ∘Cl: O :S:

النظرية الذرية للتكافؤ Electrtonic theory of valence

كما وصف بوهر سابقا مخطط الذرة والتركيب الإلكتروني للعناصر التي عرفت .لويس وكوسيل عملا بأخذ بهذه المعرفة لشرح كل علي حده . لماذا ترتبط الذرات لتكون جزئ . كما أوضح أن الغازات النبيلة لها تركيب إلكتروني ثابت ، بينما كل الذرات الأخرى أو العناصر الأخرى في الجدول الدوري غير ثابتة وغير مكتملة التركيب الإلكتروني . وفى عام 1961 أعلن النظرية الذرية للتكافؤ ، وتنص النظرية الذرية للتكافؤ "لتكوين الرباط الكيميائي تميل الذرات لتتفاعل بفقد أو اكتساب إلكترون للوصول إلي حالة التركيب الثابت أو عن طريق المشاركة بالإلكترونات .

كما هو واضح من جدول مندليف . أو من الجدول الآتي :

Table (1) Electronic Configuration of Nobel Gases

جدول (1) التركيب الإلكتروني للغازات النبيلة

Nobel gas	At. No.	Electronic in principle shells
He	2	2
Ne	10	2.8
Ar	18	2.8.8
Kr	36	2.8.18.8
Xe	54	2.8.18.18.8
Rn	86	2.8.18.32.18.8

حيث نجد أن المدار الخارجي لهذه المجموعة من الغازات مكتملة ومشبعة بالإلكترونات بالحد الأقصي لكل مدار (8) في المدار (الثماني) Octet . بينما الذرات الأخرى غير مكتملة المدار الخارجي لها . تحتوي أقل من 8 وبالتالي هذه النظرية يمكن تسميتها نظرية الثمانية للتكافؤ .

وتميل الذرات لأن تصل إلي حالة الثبات سواء بفقدها أو إكتسابها أو بالمشاركة للإلكترونات أو حالة الثمانية ولذلك تعرف أيضا بقاعدة الثمانية . أو الثماني .

Ionic bond — الرباط الأيونى

ينشأ هذا النوع من الرباط من إنتقال إلكترون من ذرة إلي ذرة أخرى . فمثلا الذرة (A) والتي يوجد في المدار الخارجي إلكترون واحد بينما الذرة (B) المقابلة يوجد في المدار الخارجي لها على سبعة إلكترونات . لذلك يفضل إنتقال الإلكترون من (A) تأخذ أيون موجب (كاتيون) والثاني (B) يأخذ أنيون سالب (B) . كما أن الرباط بينهما بواسطة تجاذب كهرواستاتيكي .

$$A^{\times} + :\ddot{B}: \longrightarrow A^{+} + \,_{\times}^{:}\ddot{B}: \quad \text{or} \quad A^{+} + B^{-}$$

$$A^{+} + B^{-} \longrightarrow (A^{+})\equiv(B) \quad \text{or} \quad \underset{\text{cation}}{A^{+}} \quad \underset{\text{anion}}{B^{-}}$$

Electrovalent bond

التجاذب الكهرواستاتيكي بين الكاتيون ⊕ والأنيون ⊖ الناتج عن إنتقال إلكترون لتكوين رباط كهرواستاتيكية أو رباط أيوني .

عوامل تكوين الرباط الأيوني :

1 – عدد إلكترونات التكافؤ : لا يزيد المدار الخارجي للذرة (A) عن ثلاثة بحيث يمكن لها أن تفقد 3 ، 2 ، 1 بينما الذرة (B) يكون المدار الخارجي لها يحتوي على خمسة أو ستة أو سبعة . وهذا تمثله العناصر (IA) ، (IIA) ، (IIIA) وكذلك المجموعات (VA) ، (VIA) ، (VIIA). وهذا يمثل العنصر المقابل (B).

2 – الوصول لحاصل طاقة منخفض : لتكوين مركبات أيونية ثابتة ، يجب أن يكون حاصل الطاقة منخفض . وبمعنى آخر ، يجب أن تكون الطاقة الناتجة عن إنتقال الإلكترون وتكوين المركب الأيوني بتتبع هذه الخطوات الآتية :

أ – لنص الإلكترون من المدار الخارجي للذرة (A) علي هذه الصورة ($A \rightarrow A^+ + e^-$) يتطلب طاقة تعرف بطاقة التأين (IE) .

ب – إضافة إلكترون إلى الذرة (B) على هذه الصورة ($B + e^- \rightarrow B^-$) وذلك بفقد طاقة من الذرة يعرف بطاقة الميل الإلكتروني (EA) .

جـ – التجاذب الكهرواستاتيكي الحادث بين كل من (A^+) ، (B^-) في المركب الصلب عبارة عن طاقة مفقودة وهذه طاقة كهربية .

فلو كانت الطاقة المفقودة في الخطوة (ب) ، (جـ) أكبر من الطاقة المستهلكة في الخطوة (أ). فإن العمليات الكلية لهذه الخطوات ناتج النهاية عبارة عن طاقة مفقودة من النظام (خارجة منه) ولهذا فيكون المكون الناتج عبارة عن رباط أيوني . كما في تكوين كلوريد الصوديوم .

$$Na \longrightarrow Na^+ + e^- - 119 \text{ Kcal}$$
$$Cl + e^- \longrightarrow Cl^- + 85 \text{ Kcal}$$
$$Na^+ + Cl^- \longrightarrow Na^+Cl^- + 187 \text{ Kcal}$$

فيكون الناتج النهائي في الطاقة الكلية 153 = 119 – 85 + 187 . إذا كان حاصل هذه العملية ناتج عنها إنخفاض في قيمة الطاقة للمركب المتكون ولهذا فيكون الرباط الحادث هو رباط أيوني .

3 – الفرق في السالبية الكهربية لكل من (A) ، (B) :

من التصور السابق في (2) يمكن أن نقول أن الذرة (A) والذرة (B) الحاصل بينهما فرق كبير في السالبية الكهربية ولهذا يكون الحاصل بينهما تكوين رباط أيوني ، ففي الحقيقة يجب أن يكون الفرق 2 أو أكثر وهذا كاف وضروري لتكوين رباط أيوني بين كل من A ، B . ففي كلوريد الصوديوم نجد أن السالبية الكهربية لكل من الصوديوم والكلور هي 0.9 ، 3 علي التوالي . إذا يكون الفرق (2.1 = 0.9 – 3.0) ولذلك يكون بين كل الصوديوم والكلور رباط أيوني .

بعض الأمثلة علي المركبات الأيونية

كلوريد الصوديوم

$$Na^{x} + :\ddot{Cl}: \longrightarrow Na^{+} + Cl^{-} \quad \text{or} \quad Na^{+}Cl^{-}$$

والمركبات الأيونية وجودها في الطبيعة علي هيئة بللورات . حيث التجاذب كل من ⊕ ، ⊖ مع بعضهما ثابتة في جميع الاتجاهات في حالة صلبة ، كل من الأيون الموجب والأنيون السالب محاط بالمخالف له من الشحنة المقابلة في جميع الإتجاهات . كما في الشكل (3) .

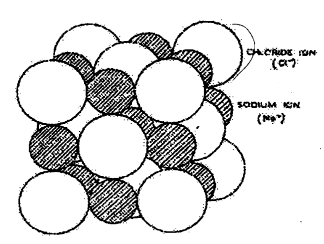


Fig. (2) Ionic crystal of sodium chloride

كلوريد المغنسيوم

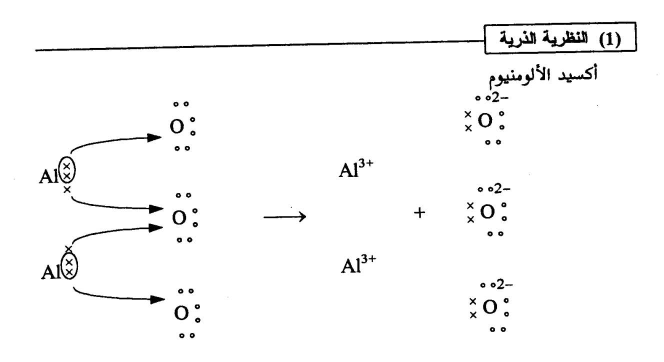
$$Mg^{x}_{x} + :\ddot{Cl}:Cl + :\ddot{Cl}: \longrightarrow Mg^{2+} + Cl^{\ominus} + Cl^{\ominus}$$

2.8.2   2.8.7   2.8.7   2.8   2.8.8   2.8.8

أكسيد الكالسيوم

$$Ca + :\ddot{O}: + \longrightarrow Ca + O^{2-} \quad \text{or} \quad CaO$$

2.8.8.2   2..6   2.8.8   2.8



الصفات العامة للمركبات الأيونية :

تتكون المركبات الأيونية من أيون موجب (كاتيون) وأنيون سالب بقوة جذب كهرواستاتيكية في أشكال بللورية وكل أيون يرتبط أو محاط بأيون آخر من جميع الإتجاهات مخالف معه في الشحنة وفي حالة منتظمة مما يفسر هذه الصفات الشائعة للمركبات الأيونية .

1 – وجودة في الطبيعة علي الشكل البللوري (الصلب) عند درجات الحرارة العادية . حيث كما ذكرنا آنفا وجود الأيونات في حالة منتظمة ومواجهة ومحاط كل أيون بأيون آخر مخالف له في الشحنة وهذا سبب وجودها في صورتها الصلبة .

2 – لها درجة إنصهار أو درجة غليان عالية . من المعلوم أن المركبات الأيونية يلزمها كمية من الحرارة عالية لكسر الرباط بين الكاتيون الموجب والأنيون السالب بقوة جذب كهرواستاتيكية ولكي تغطي هذا التجاذب لكي تجعلها في حالة حرة توصلها الى حالة الإسالة .

3 – المركبات الأيونية صلبة وسهلة الكسر : من البنود السابقة نلاحظ أن المواد الأيونية متبللرة وصلبة ولذلك سهلة الكسر ويرجع ذلك إلي قوى الجذب الناشئ بين الأيونات كما في الشكل (3) .

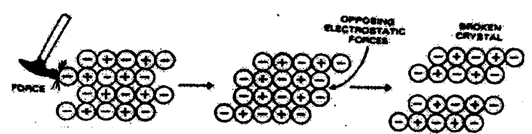


Fig. (3) : As force is applied to a layer, (+) and (–) ions are shifted so as to be exactly one over the other and the electrostatic repulsion between the like ions breaks the crystal.

المركبات الأيونية تذوب في الماء

4 – عندما تضع بللورة من كلوريد الصوديوم في الماء فإن جزيئات الماء القطبية تحيط بالكاتيون الموجب والأنيوين السالب من البللورة الشبكية بعد ذلك يحدث الرباط الموجود . وهذا يدل أيضا على أن مثل هذه المركبات الأيونية لا تذوب في المذيبات الغير قطبية مثل البنزين . الطلوين ، الهكسان .

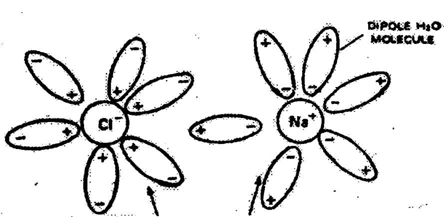


Fig (4) Solvation of NaCl in water

5 – صفة التوصيل الكـهربي : المركبـات البللوريـة الأيونيـة في حـد ذاتـها ضعيفـة التوصيل الكهربي ، وهذا يرجع إلي الاتحاد الشديد بين الأيون الموجب والأيـون السـالب ووجوده في حالة صلبة ومتماسكة ، ولكن وجود هذا المركب الأيوني في الحالة السـائلة أو وجوده في الماء ، فإن الأيونـات الموجبـة والسـالبة توجـد في حالـة حـرة وتتحـرك في كـل الإتجاه أو تلف حول نفسـها ، لذلك فإن المادة المنصهرة توصل التيار الكهربي عند وضعها في خلية إليكتروليتية .

6 – لا توجد صفة الأزمرة للمركبات الأيونية . من المعلوم أن المادة الصلبة للمركبات الأيونية لا توجد إلا في صورة واحدة ، حيث يرجع ذلك إلي وجود ترتيب ثابت للأيونات ومتماسكة في حالة بللورية وبالتالي لا يمكن أن تتحرك الأيونات في حالة حرة .

7 – سرعة تفاعلات المركبات الأيونية : تعطي المركبات الأيونية من حيث تفاعلاتها سرعة في التفاعلات ، حيث التفاعل يتم عن طريق الأيونات في المحلول .

الرباط التساهمى Covalent bond

لم تشرح نظرية الإنتقال الإلكتروني طريقة الرباط في الجزيئات مثل (H_2) ، (O_2) ، (Cl_2) وهكذا . وكذلك في الجزيئات العضوية التي لا يوجد فيها أيونات ، ولكن لويس إقترح أن الذرتين عند إرتباطهما ليكونا جزئ فإن كلا منهما يصلا إلي إمتلاء المدار الخارجي (2 ، 8) بواسطة الإشتراك الإلكتروني . وعلى العموم فلو تصورنا الذرة (A) والذرة (B) وكل منهما يحتوي المدار الخارجي على واحد إلكترون ، سبعة إلكترونات على الترتيب . وعند عملية التقارب بينهما فإن الذرة الأولى والثانية تشارك بإلكترون ليصل في النهاية إكتمال المدار الخارجي لهما . ليكونا في المدار الخارجي لهما علي 2 ، 8 على الترتيب .

$$A^{\times} \quad {}^{\circ}B \longrightarrow A \overset{\circ}{\times} B \quad \text{or} \quad A - B$$

Shared electron pair — covalent bond

ويلاحظ أن الاشارات الإلكتروني يمثل (–) خط بين كل منهما وهذا يعرف بالرباط التكافؤى رباط الزوج الإلكتروني . وفي الحقيقة أن كل من (A) ، (B) يتقاربا مع بعضهما بواسطة جذب الزوج الإلكتروني المشترك وفي نفس الوقت يحدث تنافر النواتين لكل منهما، بحيث أن تكون قوة التجاذب بين الإلكترونات وقوة التنافر بين الأنوية متساوية لتجعلها متصلتين .

ويمكن تعريف الرباط التساهمي . قوة تجاذب بين ذرات ناشئة عن اشتراك زوج من الإلكترونات والمركبات الناتجة عنها تعرف بالمركبات التساهمية .

عوامل التكوين للمركبات التساهمية

1 – عدد إلكترونات التكافؤ . يجب أن يكون المدار الخارجي لكل منهما محتويا علي عدد 5 أو 6 أو 7 إلكترون تكافؤ (ماعدا الإيدروجين حيث يحتوي على واحد) ، ولهذا فإن كلا منهما يتقاربا ويصلا إلي حالة الثبات الثماني بإشتراك عدد 3 ، 2 ، 1 زوج إلكتروني . والمجموعات التي تشير إلي هذه التركيبة هي (VA)،(VIA)،(VIIA) على التوالي .

2 – التساوي في السالبية الكهربية : لو أن الذرة (A) متساوية في السالبية الكهربية للذرة (B) فإنه لا يحدث إنتقال من A الي B أو من B الي A ، ولهذا يحدث إشتراك بين الذرات بواسطة الإلكترونات وهذا يمكن حدوثه لو أن كلا منهما نفس العنصر .

3 – التساوي في الإشتراك الإلكتروني . كلا من الذرة (A) ، يجب أن يكونا متساويين أو على الأقل في الميل الإلكتروني ، ولهذا فإن الجذب بينهما بواسطة رباط زوج الإلكترونات متساويا . وينتج عن التساوي في الميل الإلكتروني وفي الإلكترونات رباط غير قطبي تساهمي .

بعض الأمثلة للمركبات التساهمية :

1 – تكوين الإيدروجين (H_2)

H x ⁀ °H ⟶ H $\overset{\circ}{\times}$ H or H—H

2 – تكوين الكلور (Cl_2)

$\overset{\times\times}{\underset{\times\times}{{}^{\times}_{\times}Cl\times}}$ ⁀ $\overset{\circ\circ}{\underset{\circ\circ}{{}^{\circ}Cl{}^{\circ}_{\circ}}}$ ⟶ $\overset{\times\times}{\underset{\times\times}{{}^{\times}_{\times}Cl}}$ $\overset{\circ}{\times}$ $\overset{\circ\circ}{\underset{\circ\circ}{Cl{}^{\circ}_{\circ}}}$ or Cl — Cl

2.8.7 2.8.7 2.8.8 2.8.8

3 – تكوين الماء :

H × $\overset{\circ\circ}{\underset{\circ\circ}{\circ O \circ}}$ xH ⟶ H$\overset{\circ}{\times}$$\overset{\circ\circ}{\underset{\circ\circ}{O}}$$\overset{\circ}{\times}$H or H – O – H

4 – النشــــا :

H° × $\overset{\times\times}{\underset{\times\times}{N}}$ × °H ⟶ H$\overset{\circ}{\times}$$\overset{\times\times}{\underset{\circ\times}{N}}$$\overset{\circ}{\times}$H or H – N – H (with H bonded below N)

بعض الأمثلة للمركبات التساهمية :

1 – تكوين الأكسوجين :

$$\overset{\times}{\underset{\times}{{}^{\times}_{\times}O^{\times}_{\times}}} \quad \overset{\circ}{\underset{\circ}{{}^{\circ}_{\circ}O^{\circ}_{\circ}}} \longrightarrow \overset{\times}{\underset{\times}{{}^{\times}_{\times}O}} \; {}^{\times\,\times}_{\times\,\circ}\;{}^{\circ\,\circ}_{\circ\,\circ} \; \overset{\circ}{\underset{\circ}{O^{\circ}_{\circ}}} \quad \text{or} \quad O=O$$

2.8.6 3.8.6 2.8.8. 2.8.8 Oxygen

2 – تكوين النتروجين :

$$ {}^{\times}_{\times}N\,{}^{\times}_{\times}\,{}_{\times}^{} \quad {}^{\circ}_{\circ}N^{\circ}_{\circ} \longrightarrow {}^{\times}_{\times}N \; {}^{\times\,\circ}_{\times\,\circ}\;{}_{\times\,\circ} \; N^{\circ}_{\circ} \quad \text{or} \quad N\equiv N$$

Nitrogen

صفات المركبات التساهمية :

1 – تكون أشكال مختلفة إما غازية ، سائلة ، أو صلبة .

2 – لها درجة إنصهار منخفضة ، وهذا يرجع إلي تكوين الجزيئات ببعضها البعض تكون ضعيفة وذلك في الحالات الصلبة . وكذلك في الحالات السائلة أو الغازية .

3 – تتكسر بسهولة وليست صلبة . كما ذكر سابقا في واحد أنها توجد قوى ضعيفة لربط الجزيئات في الحالات الصلبة . وبهذا فإن سطح الجزيئات ينزلق علي السطح الآخر بسهولة بالعكس من الحالة الأيونية .

4 – يذوب في المذيبات غير القطبية . فهي على العموم المركبات التساهمية تذوب في المذيبات الغير قطبية مثل البنزين ، إثير . حيث أن الطاقة الكيناتيكية الحركية لجزيئات المذيب من السهل أن تتغلب علي القوى بين الجزيئات الضعيفة. علما بأن هذه المركبات لا تذوب في الماء (قطبي). علما أيضا بأن بعض من هذه المركبات تذوب في الماء مثل (الكحولات ، الأمينات) وهذا يرجع إلي وجود الرابطة الأيدروجينية.

5 – لا توصل التيار الكهربي . حيث عند إذابتها في الماء لا تعطي أيونات حاملة للشحنة موجبة أو سالبة .

6 – تأخذ أشكال الأزمرة . الأربطة التساهمية غير مرنة وتكون في إتجاه واحد . حيث أن الذرات عند إرتباطها تشترك بالإلكترونات المزدوجة وليست بقوة كهربية خطية . وهذا يفسر على أن عملية التوزيع تأخذ عدة إختلافات ولهذا فإن المركبات التساهمية تكتسب مجسمات أيزومرية .

7 – تتفاعل بالجزيئات : ولهذا فإن تفاعلاتها تكون بطيئة . كما في المركبات الأيونية .

الرباط التناسقي التساهمي Co -ordinate covalent bond

في المركبات التساهمية ، كل ذرة من الذرات تساهم بواحد إلكترون ليكونا زوج مشترك . وفي بعض الأحيان يتكون الرباط التساهمي من زوج من الإلكترونات ، من ذرة واحدة فقط أي إشتراك ذرة واحدة دون الأخرى . مثل هذه الأربطة المكونة يسمي بالرباط التناسقي التساهمي رابطة مزعومة Dative bond .

وتعرف الرابطة التناسقية بأنها "التي تتكون من زوج من الإلكترونات صادرة من ذرة واحدة فقط دون الأخرى .

ويمكن تفسير هذه الرابطة بهذا الشكل :

A ˣₓ + B ⁚ → A ˣₓB ⁚ → A →B (coordinat covalent bond)

coordinat compound

نلاحظ أن الذرة (A) تشير بأنها معطية والذرة (B) بأنها مكتسبة . وفي النهاية يتكون سهم صادر من A في إتجاه B .

والجزئ أو الأيون الذي تعطي إلكترونات أو المحتوية علي ذرات عاطية لتكوين رابطة تسمى بالرابطة التناسقية التساهمية .

بعض الأمثلة على المركبات التناسقية الأيونية

- مركب الأمونيا (NH_4^+) :

H—N(H)(H): + H ⟶ H—N(H)(H) ⟶ H or $[NH_4]^+$

ammonium ion

في هذا الجزئ نلاحظ أن ذرة النتروجين مرتبطة بثلاثة ذرات من الأيدروجين ومع ذلك يوجد على ذرة النتروجين زوج من الإلكترونات الحرة غير مشتركة . بينما أيون (H^+) مجهز بواسطة الحمض لا يحمل أي إلكترونات ليشارك بها .

ولهذا يكتسب الزوج الإلكتروني المحملة على النتروجين . لذا جزئ النشادر (NH_3) تشير على أنها مصدر تلك الإلكترونات المشتركة في الرباط لتكوين الأمونيوم .

- تكون الهيدرودينوم (H_3O^+) : يمكن تمثيله كما في شكل لويس

$$H-\ddot{O}(-H): + H^+ \longrightarrow \left[H-O(-H)\longrightarrow H\right]^+ \quad \text{or} \quad H_3O^-$$

وسياقا على ما سبق يمكن شرح تكوين الهيدرونيوم .

- تكون أيون الفلوروبورات (BF_4^-) :

$$F_3B + :\ddot{F}:^- \longrightarrow \left[F_3B \longleftarrow F\right]^- \quad \text{or } BF_4^-$$

F—B(F)(F) as acceptor + Flouride ion as donor

- إضافة مركب الأمونيا إلى ثلاثي كلوريد البورون :

$$H-\ddot{N}H_2 + BCl_3 \longrightarrow H_3N \longrightarrow BCl_3$$

Donor — acceptor

- مركب نتروميثان:

H_3C-NO_2 (electron dot structure) or H—C(H)(H)—N(=O)→O or —N(→O)=O

Nitromethane

(resonance)
(رنين)

- مركب ثاني أكسيد الكبريت وثالث أكسيد الكبريت:

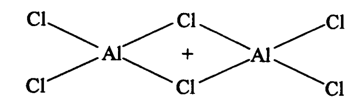
$O = S \longrightarrow O$

Sulpher dioxide

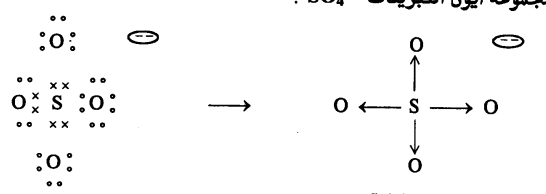
$O = S \longrightarrow O$, $S \downarrow O$

Sulphate trioxide

- مركب كلوريد الألومنيوم يمكن تمثيله على هذه الصورة :



- مجموعة أيون الكبريتات SO_4^{--} :



Sulphate ion

- الأوزون (O_3)

$O = O + O \longrightarrow O = O \longrightarrow O$

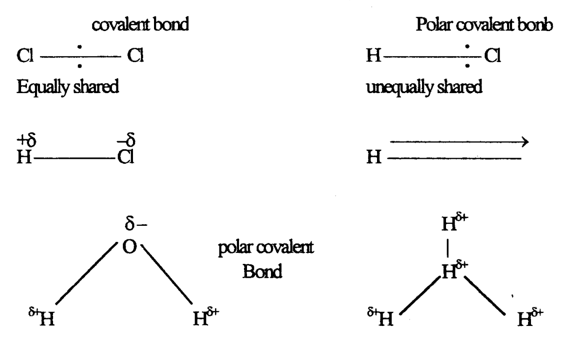
ozone

- مركب أحادي أكسيد الكربون

$C + O \longrightarrow C\ O \longrightarrow C \leftleftarrows O$

الأربطة التساهمية القطبية

في جزيئات الأيدروجين (H_2) أو الكلور (Cl_2) . إثنين من الإلكترونات كل منهما يكونان رابطة تساهمية متساويان متماثلان النواة . لذلك فإن موقع الإلكترونين على الرابطة بينهما في مسافة متساوية من مركز النواة غالبا بينهما بشحنات موجبة (+) وسالبة (–) ، وهذا يعنى أن الذرتين متعادلتين . مثل هذه الأربطة تكون رابطة تساهمية غير قطبية . وعلى أي حال . لو تصورنا وجود ذرتين مختلفتي متصلتين ببعضهما برابطة تساهمية كما في مركب (HCl) مثلا . فإننا نلاحظ الزوج الإلكترونات غير متساوي في الإشتراك . وهذا يعني أن زيادة التجاذب في ذرة الكلور عن ذرة الأيدروجين . لذلك نجد أن زوج الإلكترونات في إتجاه ذرة الكلور ، ويمكن وضع علامة شحنة موجبة جزئية علي الأيدروجين وأخرى شحنة سالبة جزئية على الكلور . وتسمى برابطة قطبية تساهمية . ومن أمثلتها تكوين الماء وهو مذيب قطبي والأمونيا NH_3 . كما في :



الرباط الأيدروجيني Hydrogen bond

عند إرتباط الأيدروجين (H) بذرة ذات سالبية كهربية عالية (X) مثل الأكسوجين (O) ، النتروجين (N) ، الفلور (F) . فإن إلكترونات الإشتراك تتجاذب ناحية (X) ، وينتج عند ذلك ظاهرة قطبية قوية كما في الشكل التالي :

$H^{\delta+}$ —— $X^{\delta-}$ or $H^{\delta+}$ ⟶ $X^{\delta-}$

Diplole

ويحدث عند ذلك وجود تجاذب كهرواستاتيكي قوي علي زوج الإلكترونات المحاطة بالذرة (X) ولهذا .

$:X^{\delta-}—H^{\delta+} + :X^{\delta-}—H^{\delta+} \longrightarrow :X^{\delta-}—H^{\delta+} \cdots X^{\delta-}—H^{\delta+}$

electrostatic attraction

or X — H .... X — H ....X — H

(.........) Hydrogen bond

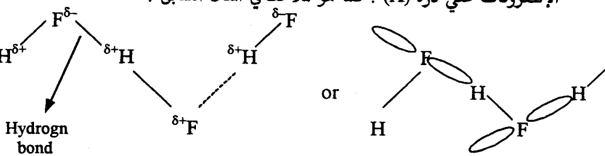
ويمكن أن نلاحظ الآتي :

1 – كلا من الأكسوجين ، النتروجين ، الكلور لهم سالبية كهربية عالية وحجم ذري صغير وبالتالي لهم القدرة لتكوين رباط ايدروجيني .

2 –: الرباط الأيدروجيني يعتبر طويل إلا أنه ضعيف وأضف من الرباط التساهمي . كما أنه قيمة مقدار الطاقة له أقل من 10 ك سعر حراري مع الفرق في الرباط التساهمي120 ك سعر حراري .:

3 – الرباط الأيدروجيني يمكن حدوثه ليعطي سلسلة طويلة كما في المثال السابق ، وكما في تكوينه في الماء .

4 – يشبه الي حد كبير للرباط التساهمي حيث يعطي متجه واحد لأنه في الحقيقة يرجع إلي أن الرباط الأيدروجيني يحدث خلال المدار P الذي يحتوي علي زوج من الإلكترونات علي ذرة (X) . كما هو ملاحظ في المثال السابق .



صفات الرباط الأيدروجينى Hydrogen bond

1 – درجة حرارة غليان وانصهار عالية غير عادية . يرجع ذلك إلي زيادة للطاقة اللازمة أولا لفصل الجزيئات عن بعضها (كسر الرباط الأيدروجيني) لتحويلها إلي الحالة الغازية أو الحالة السائلة . لذلك نجد أن هيدريد كل من (HF), (H_2O), (NH_3) لهم درجة حرارة غليان عالية بالمقارنة بهيدريد نفس المجموعة حيث لا يكون رباط أيدروجيني .

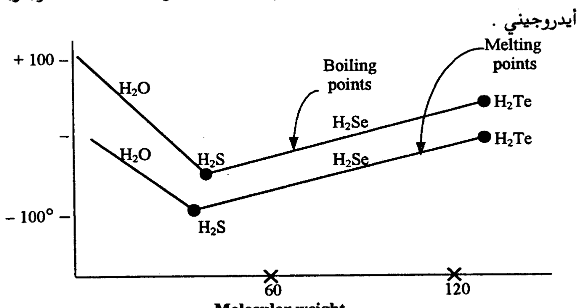
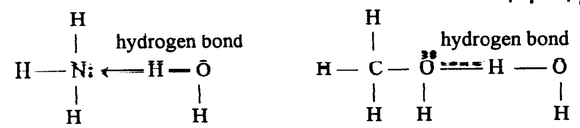
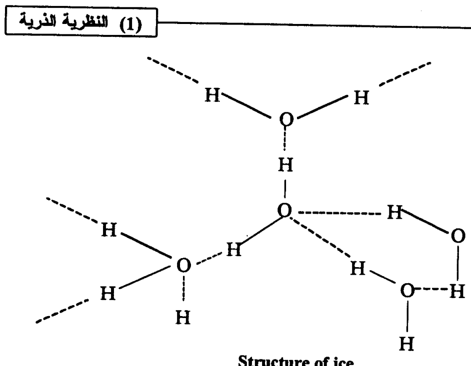


Fig. (5) Boiling and melting point curves

2 – إذابة عالية تامة لبعض المركبات التساهمية : مركبات مثل الميثانول والإيثانول والنشادر تذوب في الماء إذابة غير عادية ، وذلك يرجع إلي وجود الرباط الأيدروجيني الناتج بعد الإذابة .



3 – يأخذ شكل البللورة الشبكية للثلاث محاور . كما هو منصوص : الرباط الأيدروجيني يكون متجه ويتهشم بشدة ليكون المتجهات الثلاثة للبللورة الشبكية . مثال ذلك الثلج . فإن جزيئات الماء (H_2O) تلتصق مع بعضها مكونة الشكل الرباعي ويأخذ الشكل البللوري الشبكي مثل الماس . لأن هذا يرجع إلي أن ذرة الأكسوجين في الماء تربط إثنين من الرباط التساهمي لتكون إثنين من الأيدروجين . كما في الشكل (6) .



Structure of ice.

لذلك نجد وجود فراغ في الشكل البللوري للثلج مما يؤدي إلي زيادة في الحجم .

خروج عن قاعدة الثماني : معظم المركبات تخضع للـترتيب الإلكـتروني والـتركيب الإلكتروني لتصل إلي حالة من الثبات (قاعدة الثماني) وهذا هو المعتقد . ولكن يوجد بعض المركبات تخرج عن هذه القاعدة ولا تأخذ الشكل التركيبي لقـاعدة الثمـاني . ذرات مثـل هذه الجزيئات يكون العدد الخارجي فيها إما أقل أو أكثر من الثماني (الثمانية) . بعـض الأمثلة المهمة هي :

1 – **أربعة أو ستة إلكترونات** : الجزئ الثـابت لكلوريـد البريليوم يحتـوي علـي أربعة إلكترونات في المدار الخارجي .

$$\times Be \times + 2\,{\circ}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\!: \longrightarrow :\!\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}} - Be - \ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\!:$$

4-electrons about Be

$$\times\overset{\times}{B}\times + 3\,{\circ}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\!: \longrightarrow :\!\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}} - \underset{}{\overset{\overset{:\ddot{Cl}:}{|}}{B}} - \ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\!:$$

6-electrons about B

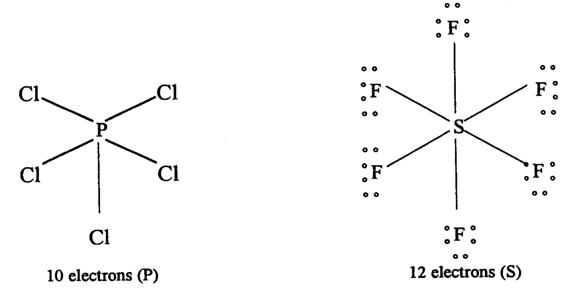
وهذا يدل على أن كلوريد البريليوم وثلاثي كلوريد البورون مركبات ناقصة الإلكترون .

2 – **سبعة إلكترونات** : يوجد بعض المركبات ثابتة نسبيا حيث أن المركز يحتوي على سبعة إلكترون في المدار التكافؤي لها مثال ذلك

$$:\ddot{O} \;+\; :\dot{Cl}: \;+\; \ddot{O}: \longrightarrow :\ddot{O} - \dot{Cl} - \ddot{O}:$$

chlorine dioxide

3 – **عشرة أو أكثر من الإلكترونات** : العناصر غير الفلزية للدورات الثالثة والرابعة . يمكن أن تتفاعل مع العناصر ذات السالبية الكهربية لتعطي تركيبات ويكون المركز لهـا يحتوي علي 10 أو 12 أو اكثر من الإلكترونات مثل هذه الأمثلة الآتية :



10 electrons (P)　　　12 electrons (S)

تركيبات قياسية (تتبع قاعدة الثمانية) :

في العناصر (F), (O), (N), (C) . تتبع بشدة قاعدة الثمانية لأن المدار P يحتـوي فقط على 4 مدار فقط (واحد للمدار (S) وثلاثة للمدار (P) وهكذا البـاقي العنـاصر حسـب التركيب الإلكتروني لهم .

تكافؤات متغيرة : بعض من العنــاصر يمكـن أن تـأخذ تكـافؤات ثنائيـة أو أكـثر في مركباتـها . ومـن أمثلـة ذلـك عنـاصر المجموعـة الإنتقاليـة . كمـا في الجـدول (2) يكـون التركيب الإلكتروني لها .

Table (2) Electronic structure of the two outermost shells of some transition metals

Se	$3d^1$	$4S^2$	Ag	$4d^{10}$	$5S^1$
Cr	$3d^5$	$4S^1$	La	$5d^1$	$6S^2$
Mn	$3d^5$	$4S^2$	Os	$5d^6$	$6S^2$
Fe	$3d^6$	$4S^2$	Ir	$5d^7$	$6S^2$
Co	$3d^7$	$4S^2$	Pt	$5d^9$	$6S^2$
Cu	$3d^{10}$	$4S^1$	Au	$5d^{10}$	$6S^1$

معظم عناصر الإنتقالية تحتوي علي أكثر من مدار خارجي (واحد أو إثنين) ولهذا يمكن أن يكون أحادي أو ثنائي التكافؤ (مكونا أيون موجب) . مثال ذلك النحاس يمكن أن يكون علي هذه الصورة Cu^2 & Cu^{+1} وكذلك الحديد Fe^{+2}, Fe^{+3} .

ويكون التركيب الإلكتروني علي هذه الصورة لكل منها :

$$Fe = 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 4S^2\ 3d^6$$
$$Fe^{2+} = 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 3d^6$$

حيث الحديد يفقد (2) إلكترون من المدار (4S)

$$Fe^{3+} = 1S^2\ 2P^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 3d^5$$

في حالة النحاس,

$$Cu = 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 4d^{10}\ 4S^1$$
$$Cu^{1+} = 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 3d^{10}$$
$$Cu^{2+} = 1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 3d^9$$

ولهذا نجد أن المدار (d) الواقع في أي وقت يمكن أن يكون رباط .

الطاقة الشبكية :

الطاقة الشبكية : هو التغير في الإنثالبي المصاحب لتكثيف الغازات الموجبة والسالبة الي الحالة البللورية . فمثلا الطاقة البللورية لكلوريد الصوديوم هي $-788\ kg\ mol^{-1}$.

$$Na^+_{(g)} + Cl^-_{(g)} \longrightarrow NaCl_{(s)} \qquad \Delta H = -788\ kj$$

هذه الطاقة المستنبطة من تلك العمليات وهي الطاقة البللورية تعتبر طاقة سالبة ، وعليه فإن كمية الطاقة اللازمة لفصل أيونات البللورة تعتبر طاقة بقيمة موجبة .

$$NaCl_{(s)} \longrightarrow Na^+_{(g)} + Cl^-_{(g)} \qquad \Delta H = 788\ kj$$

وأول من تناول مثل هذه العمليات بإستخدام الطرق التحليلية هو بورن وهابر (Max Born and Fritz Habber 1916) باستخدام حلقة مبنية علي قانون هيس ،

والذي ينص علي أن التغير في الإنثالبي لأي تفاعل كيميائي ثابت . والتغير في الإنثالبي لتحضير واحد مول من كلوريد الصوديوم من $Na_{(s)}$, $Cl_{2(g)}$ ، يعرف بإنثالبي التكوين .

$$Na_{(s)} \quad + \quad \frac{1}{2}Cl_{2(g)} \longrightarrow \quad NaCl_{(s)} \qquad \Delta H = -411 \text{ kj}$$

ولنا أن نتخيل أنه عند تحضير واحد مول من كلوريد الصوديوم الصلب من معدن الصوديوم الصلب والكلور الغاز بواسطة هذه الخطوات ، فيكون مجموع الطاقة الكلية للإنثالبي ΔH لهذه الخطوات يجب ان يكون ثابت أو متساوية طبقا لقانون هيس ، طاقة التكوين لكلوريد الصوديوم الصلب : (ΔH) لتكوين هذه أحادية الخطوات ، هذه الخطوات تكون السلسلة الآتية :-

1 – **الخطوة الأولي** : معدن الصوديوم : يتحول إلى غاز (تسامي) بقيمة طاقة قدرها 108 kj .

$$Na_{(s)} \xrightarrow{Sub.} Na_{(g)} \quad , \qquad \Delta H = 108 \text{ kj}$$

2 – **الخطوة الثانية** : يتفكك غاز الكلور (Cl_2) إلى واحد مول من الغاز الذري بطاقة قدرها 122 kj . وهي طاقة ممتصة ، وتعرف بطاقة كسر الرباط

$$Cl_{2}(g) \xrightarrow{diss.} Cl + Cl , \qquad \Delta H = 122 \times 2 \text{ kj}$$

3 – **الخطوة الثالثة** : يتحول الصوديوم إلى أيون . وتعتبر هذه الطاقة بطاقة التأين الأولية .

$$Na(g) \xrightarrow{lie} Na^{+}(g) + e^{-} \qquad \Delta H = 496 \text{ kj}$$

4 – **الخطوة الرابعة**: تحول غاز الكلور الذري الي أيون كلوريد ، وذلك بإضافة الكترون ، وتعرف هذه الطاقة بالميل الاليكتروني وهي طاقة صاعدة .

$$Cl(g) + e^{-} \xrightarrow{e.a} Cl^{-}(g) \qquad \Delta H = -349 \text{ kj}$$

وتعتبر الخطوة الأخيرة لهذه العمليات وهي عملية التكثيف مع بعضها لتعطي شبكة بللورية . وهي أيضا طاقة صاعدة

$$Na^{+}(g) + Cl^{-}(g) \xrightarrow{L.e} NaCl \qquad \Delta H = -788 \text{ kj}$$

وبحساب كمية الطاقات الكلية لعملية التكوين البللورية لكلوريد الصوديوم . وهي علمية جمع جبري .

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{sub} + \frac{1}{2}\Delta H_{diss} + \Delta H_{ie} + \Delta H_{e.a} + \Delta H_{l.a}$$

$$= 108 + 122 + 468 - 349 - 788 = -411 \text{ kj.}$$

إحسب الطاقة الشبكية لكلوريد النحاس ، إذا علم أن طاقة التسامي للنحاس 150 kj ، وطاقة التأين الأولي له 788 kj – ، الطاقة الثانية 1450 kj . وطاقة التفكك للكلور 243 kj ، وأول تأين الكتروني 349 kj– ، وطاقة التكوين الكلية لمركب كلوريد النحاس الحرارية الإنثالبي . 642 k j – .

الحل

ملاحظة من التفاعل المقترح للتكوين وهي :

$$Cu_{(s)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow CuCl_2 \quad , \quad \Delta H_f^\circ = -642 \text{ kj}$$

ومن التسلسل الطبيعي للمسألة

طاقة تسامي	$Cu_{(s)} \xrightarrow{Sub.} Cu_{(g)}$	150 kj/mol
طاقة تأين أول	$Cu_{(g)} \xrightarrow{i.e} Cu^+_{(g)}$	738 kj/mol
طاقة تأين ثان	$Cu^+_{(g)} \xrightarrow{i.e} Cu^{++}_{(g)}$	1750 kj/mol
طاقة تفكك	$Cl_{2(g)} \xrightarrow{d.e} 2Cl_{(g)}$	243 kj/mol
طاقة ميل	$2Cl + e \xrightarrow{e.a} 2Cl^-_{(g)}$	2 × – 349 kj/mol
الطاقة الشبكية	$Cu_{(g)} + 2Cl^-_{(g)} \longrightarrow CuCl_{2(g)}$	ΔH (l.e)
المجموع الكلي للطاقة	$Cu_{(s)} + Cl_{2(g)} \xrightarrow{Sub.} CuCl_{2(g)}$	1883 kj/mol^{-1}

القيمة الكلية للإنثالبي ΔH ، يجب أن تكون مساوية لتكوين المركب الصلب $CuCl_{2(s)}$ ولهذا :–

$$1883 + \Delta H_{(l.e)} = -642 \quad \text{kj/mol}$$

$$\therefore \Delta H_{(l.e)} = -2525 \quad \text{kj/mol}$$

أنصاف الأقطار :-

أنصاف الأقطار هي المسافة بين مركزي أيونين ملاصقين في بللورة ، وعملية مقياس تلك المسافات تخضع لأجهزة طيف دقيقة مثل أشعة اكس . وعلي العموم قياس البللورة هو عبارة عن مجموع الكاتيون والأنيون لأنصاف أقطارها ، وأما عملية إيجاد أنصاف أقطار كل منهما على حدة عملية شاقة ، فمثلا أصغر الكاتيونات مثل الليثيوم وأنيون كبير وذلك لدراسته مثل يوديد الليثيوم . فتكون المسافة بين أنيون اليود الذي يعتبر فقط ملامس لأيون الليثيوم ، فيكون قطر اليود (I^-) مقسوما علي إثنين ولإيجاد نصف القطر كما يلي :

$$\text{radius } I^- = 432/2 = 216 \text{ p.m}$$

وأما بالنسبة لتعيين نصف قطر أنيون اليود ، فيكون نصف القطر الأنيوني يمكن تعيينه . فلو عينا المسافة بين مركزي أيون البوتاسيوم واليود (I^-) وعليه يمكن حساب قطر (k^+) وبالتالي بطرح نصف قطر (I^-) من (K^+) وهي .

$$d = \text{radius } K^+ + \text{radius } I^-$$

$$349 \text{ pm} = K^+ + 216 \text{ pm}$$

$$\text{rad. } K^+ = 133 \text{ pm}$$

ملاحظة : دائما وأبدا أنصاف أقطار الأيونات الموجبة أقل منها في الحالة الذرية فمثلا $K = 203$ pm , $K^+ = 133$ pm . كما هو ملاحظ في الحديد

rad. Fe = 117 pm , rad Fe^{++} = 75 pm and Fe^{+++} = 60 pm

من دراستك السابقة أذكر الرابطة الأكثر قطبية للتركيبات الآتية N – O أو C – O ، S – F أول O – F .

الحل

بالنسبة للرابطة بين N – O = سالبية (O) – سالبية N

$$= 3.4_{(O)} - 3.0_{(N)} = 0.4$$

وكذلك بالنسبة للرابطة بين C – O

$$= 3.4_{(O)} - 2.6_{(C)} = 0.8$$

فكما هو ملاحظ أن السالبية الكهربية تزداد في الجدول الدوري من اليمين الي اليسار وعليه فإن السالبية الكهربية تتناقص طبقا للتسلسل التالي [C < N < O] وعليه فإن الرابطة (C – O) هي الاكثر قطبية كما تري من القيمة (0.4) (0.8) .

بالنسبة (b) ، الفرق في السالبية الكهربية هو :

$S - F$ bond = $4_{(F)} - 2.6_{(S)} = 1.4$

$O - F$ bond = $4_{(F)} - 3.4_{(S)} = 0.6$

وبالتالي فإن (S – F) هو الأكثر قطبية .

ماذا تعرف عن تركيبة لويس ؟

الأمثلة الآتية توضح كيفية رسم تركيبة لويس . فبالنسبة لرسم تركيبة لويس لأيون الكلورات ، حيث أن ذرة الكلور في المركز والاكسوجينات الثلاث المرتبطة بالكلور .

الحلــــ

ولحل مثل ذلك توجد العدد الكلي لإلكترونات التكافؤ المزودة لكل الذرات في التركيب . والعدد الكلي لإلكترونات التكافؤ في ClO_3^- هو : <u>الخطوة الأولى</u> :

7	From	Cl atom
18	From	3(O) atoms
1	From	the ionic charge
26		

• إحسب عدد الالكترونات المطلوبة لإعطاء إثنين من الالكترون لكل ذرة هيدروجين كل علي إنفراد وثمان الكترونات لكل الذرات الأخرى كل علي حدة ، حيث لا يوجد هيدروجين في أيون الكلورات

الحلــــ

عدد الالكترونات (e^-) لكل الذرات على حدة : <u>الخطوة الثانية</u>

= 2 (عدد ذرات الأيدروجين) + 8 (عدد الذرات الأخرى)

$32 = 8 \times 4 + 2 \times zero$

<u>الخطوة الثالثة</u>

عدد الأربطة (e^-)

$6 = 26 - 32$ (عدد e^- لكل ذرة على حدة – العدد الكلي e^-)

<u>الخطوة الرابعة</u>

عدد الالكترونات الزوجية المستخدمة هي :

$3 = 2 \div 6 =$ عدد e^- الأربطة المزدوجة

الخطوة الخامسة

من العدد الكلي للالكترونات في الخطوة واحد ، يطرح عدد الكترونات الرباط خطوة (3) ، لتعطي عدد الالكترونات الغير مشتركة ثم نرسم الكترونـات الثمـان لكـل ذرة غـير الأيدروجين وذلك علي النحو التالي :

عدد الالكترونات (e^-) الغير مساهمة = عدد الكلي (e^-) .

عدد الالكترونات (e^-) الغير مساهمة = عدد الكلي (e^-) – عدد الأربطة (e^-)

$$= 26 - 6 = 20$$

$6 = 26 - 32$ (عدد e^- لكل ذرة على حدة – العدد الكلي e^-)

الخطوة السابعة

إشارة الي الشحنات الشكلية للذرات المناسبة للشكل الكلور المحمل هو :

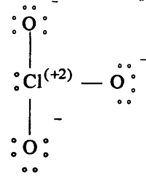
الشكل الذري المحمل = عدد التكافؤ (e^-) – $\frac{1}{2}$(عدد المساهم e^-) – عدد الغير مساهم e^-) .

$$7 - \frac{1}{2}(8-2) - 2 = (2)$$

الشكل المحمل لكل ذرة اكسوجين

$$= 6 - 1 - 6 = -1$$

ويعتبر الشكل الكلي للمركب هو :



• ارسم تركيبة لويس لجزئ ثاني اكسيد الكبريت (SO_2) – ملاحظة الجـزئ زاوي الشكل وذرات الاكسوجين مرتبطة بالذرة (S) المركزية

الحلـــــ

1 – عدد ذرات التكافؤ الالكترونية في الجزئ هي :

6 From (S) atoms
12 From (O) atoms

2 – عدد (e^-) للذرات المستقلة :

(عدد الذرات الأخرى) 8 – (عدد ذرات الأيدروجين) 2 =

$= 2\ (O) + 8\ (3) = 24$

3 – عدد الاربطة (e^-)

$= 24 - 18 = 6$

4 – عدد (e^-) الأربطة الزوجية = عدد الاربطة (e^-) مقسومة علي اثنين

$= 6 \div 2 = 3$

5 – التركيبة

6 – عدد الالكترونات الغير مساهمة

عدد الأربطة e^- – العدد الكلي e^- =

$= 18 - 6 = 12$

7 – شكل الشحنات = عدد التكافؤ e^- – $\frac{1}{2}$ (العـدد المسـاهم e^-) – العـدد الغـير مساهم (e^-) .

$= 6 - 3 - 2 = 1$

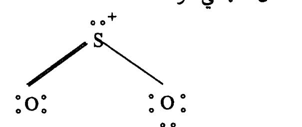
وبالنسبة لذرة الأكسوجين اليسار

$= 6 - 2 - 4 = 0$

وبالنسبة لذرة الأكسوجين اليمين

$= 6 - 1 - 6 = -1$

ويكون الشكل النهائي هو :



• ارسم تركيب لويس لحمض النتريك HNO_3

الحل

1 – عدد الكترونات التكافؤ في الجزئ هي :

1	From the	(H)	atom
5	From the	(N)	atom
18	From the	(O)	atoms

2 – عدد (e^-) للذرات المستقلة :

(عدد الذرات الأخرى) 8 – (عدد ذرات H) 2 =

$= 2 (1) + 8 (4) = 34$

3 – عدد الاربطة (e^-) (العدد الكلي) – [عدد (e^-) للذرات المستقلة]

$= 34 - 24 = 10$

4 – عدد (e^-) الأربطة الزوجية = عدد الاربطة (e^-) مقسومة علي 2

$= 10 \div 2 = 5$

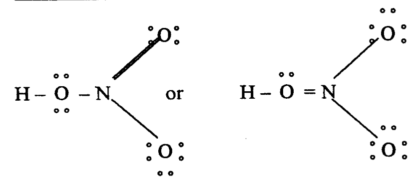
5 – يلاحظ أن الجزئ يحتوي على خمسة أربطة بهذا الشكل

H – O – N(=O)(–O) or H – O – N(–O)(=O) or H – O = N(–O)(–O)

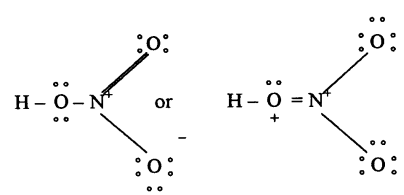
(a) (b) (c)

6 – عدد الالكترونات الغير مساهمة e^- عدد الكلي e^- – العدد الأربطة e^-

$= 24 - 10 = 14$



7 – الشكل الأخير للشحنات هو :



• كم عدد البروتونات والنيوترونات والاكترونات الموجودة في النحاس Cu_{29}^{63} .

الحل

العدد الذرى (29) يدل علي عدد البروتونات الموجودة في النواة يقابلها (29) الكترون في المدار الخارجي ، عدد النيوترونات المتبقية من العدد الكلي الكتلي (63) والعدد الذري يمكن حساب النيوترونات كما يلي:

$$= 63 - 29 = 34$$

• ماهو شكل البوتاسيوم الذي يحتوي علي 19 بروتون ،(22) نيوترون، 19 الكترون ؟ .

الحل

$$A = No.P + No.\ N$$
$$= 19 + 22 = 41$$

الشكل هو K_{19}^{41}.

• ماهو تركيب كل من $a = Al_{13}^{(+3)27}$ (III) ، $b = S_{16}^{(2)32}$ (II)

الحل

a – No of P = $Z = 13$

No of N = $A - Z = 27 - 13 = 14$

وعدد الالكترونات المتبقية هي :

$$13 - 3 = 10$$

b – No. of P = Z = 16

No. of N = A – Z = 32 – 16 = 16

عدد الالكترونات المتبقية هي :

$$= 16 - (-2) = 18$$

• ماهو الشكل العام للفلور (F) الذي يحتوي علي (9) بروتون ، 10 بروتونات في النواة ، 10 الكترونات خارج النواة ، وكذلك بالنسبة لأيون الحديد الذي يحتوي علي (26) بروتون ، 30 – نيوترون 24 الكترون خارج النواة .

الحل

بالنسبة (F) .

عدد البروتونات (9) = Z

A = No. P + No. N = 10 + 9 = 19

إذا الأيون يحتوي علي زيادة الكترونية تقدر بواحد الكترون وهي 10 مقابل 9 إذا الشحنة (1–) وعليه

charge of ion = Total charge of (P) + total charge of e^-

$$= 9 + (-10) = -1$$

ويكون الشكل العام لأيون الفلور هو $F_{9(-1)}^{10}$.

وبالنسبة للحديد

Z = 26

A = No P + no. N = 26 + 30 = 56

إذا الأيون يحتوي علي إثنين زيادة من البروتونات 26 مقابل 24 (+2)

charge = total no. P + total no. e

$$= 26 + (-24) = +2$$

ويكون الشكل العام لأيون الحديد هو الحديديوز $Fe_{26}^{+2(56)}$(II) .

• اكتب الرمز لكلا عنصرا الفضة (النظائر) أحدهما له (60) نيوترون والآخر (62) نيوترون .

الحل

كلا النظيرين يأخذا 47 بروتون ، إذا العدد الذري 47 والكتلة لكل منهما يمكن تعيينها وذلك بإضافة عدد البروتونات وعدد النيوترونات

$$A = No.\ P + no.\ N$$
$$47 + 60 = 107$$
$$= 47 + 62 = 109$$

ويكون الشكل العام لهما

$$Ag_{47}^{107} \ \& \ Ag_{47}^{109}$$

• ماهو الوزن الجزيئي للمغنسيوم ؟ إذا لوحظ أن العنصر يحتوي علي نسبة وجوده في الطبيعة علي الآتي :

78.99٪ للنظير Mg_{12}^{24} ، كتلة 23.99 ، 10٪ – للنظير Mg_{12}^{25} كتلة 24.99 ، 11.01 ٪ للنظير Mg_{12}^{26} (كتلة 25.98) .

الحل

بضرب نسبة وجوده في الطبيعة في الوحدة الكتلية لكل نظير وبالجمع جمع جبري للناتج .

$$= 0.7599 \times 23.99 + 0.10 \times 24.99 + 0.1101 \times 25.98$$
$$= 24.31 \text{ units.}$$

وإذا علم أن الكربون يوجد في الطبيعة علي هيئة مخلوط من عدة نظائر وهم C_6^{12} ، C_6^{13} . إذا كانت الكتلة العددية هي 12 وحدة وللثاني 13.003 وحدة علي التوالي ، وإذا كان الوزن الذري هو 12.011 وحدة . فما هي النسبية الذرية للكربون C_6^{12} في الكربون الطبيعي .

الحل

باستخدام المعادلة الآتية الوضعية لإيجاد الوزن الذري للكربون وهو :

الوزن الذري = وجود الكربون C_6^{12} × كتلة C_6^{12} + وجود الكربون C_6^{13} × كتلة C_6^{13}.

ولو وضعنا (x) مساوية لنسبة الكربون C_6^{12} ، إذا (x – 1) هي نسبة وجود C_6^{13} .

$$x\,(12.00) + (1 - x)\,(13.003) = 12.011$$
$$\therefore \quad x = 0.989$$

إذا نسبة وجود C_6^{12} في الطبيعة هي 98.9٪ . وكذلك يوجد نظير آخر وهو الكربون 14 . ودائما ما تهمل النظائر .

اسئلة علي التركيب الذري

1 – بين كيف يمكن استخدام ظاهرة إنبعاث الضوء الكهربي واشعاع الجسم الاسود ليساعدنا في تفهم صيغة ميكانيكا الكم للطاقة .

2 – ماهي فروض نظرية بوهر ؟ بين كيف يمكن استخدمها لتفسير طيف ذرة الايدروجين.

3 – اكتب عن :

أ – اعداد الكم الأربع

ب – مبدأ عدم التأكد لهيسنبرج .

جـ– قانون هوند وباولي وماهي الفروض التي تعطي التركيب المداري وكذلك عدد الالكترونات الغير مزدوجة في الحالة الثابتة لكل من الكربون ، الكبريت والمنجنيز .

4 – بين كيف يمكن اشتقاق معادلة بوهر لتعيين نصف قطر المدار وأيضا الالكترون في المدار .

5 – اشتق العلاقة التي تربط بين كل من قيمة الثابت ريدبرج (R) والعدد الموجي .

6 – احسب العدد الكمي (n) للحالة الابتدائية لخط ليمان والذي يأخذ $n = 9792208$ cm^{-1} عند انتقال الكترون منشط الي الدار الأول $(n = 1)$.

7 – احسب نصف قطر المدار الاول لذرة بوهر بمعلومية كل من :

$n = 0.663 \times 10^{-38}$ js, $p = 3.1416$, $m = 0.211 \times 10^{-30}$ kg

$e = 0.16 \times 10^{-18}$, $n = 1$, $r = ?$

علما بأن $(n^o = 10^{-10}\ m)$ ، $(J^2\ kg^{-1} = Kg\ m^4)$

8 – اكتب عن :

أ – الرباط الايوني وخواص المركبات الأيونية .

ب – خواص المركبات التساهمية ، والمركبات التناسقية الأيونية ، التساهمية الأيونية .

الباب الثاني

الحالة الصلبة

Solid State

يمكن تعريف الحالة الصلبة بأنها . جزء من مادة يظل ثابت الشكل بدون إتخاذ شكل الإناء الواقع فيه ومتماسك . وهذه الحالة هي الحالة الثالثة من حالات المادة ، الحالة الغازية ، الحالة السائلة والحالة الصلبة . وهذا النوع الأخير ما نحن بصدده والتعرف عليه .

كما يمكن تقسيم المادة إلي عدة أقسام . القسم الأول . وهو النوع البللوري وهو الذي تتوزع فيه الذرات أو الجزيئات في حالة منتظمة ويكون عاكس للأشعة عند تسليطها عليه. وتوجد بعض المواد يوحي إليك من الشكل الظاهري لها بأنها صلبة ولكن في حقيقة الأمر ليست بالحالة الصلبة مثال ذلك الزجاج . لسببت وهو أن جزيئات الزجاج ليست في حالة إنتظام وبالتالي يعرف بالصورة غير المتبلرة (أمورفي) amorphous وعلي العموم يمكن أن نري بعض من الحالات الأمورفية بها نسبة معينة بللورية . وفي المعادن البللورية يكون نموذج الترتيب موضوع علي شكل توزيع الذرات وليست على شكل ترتيب الجزيئات .

كما أنه يوجد إختلافات عدة بين المواد البللورية والمواد غير البللورية . فمثلا من حيث نقطة الإنصهار . حيث تكون محدودة القيمة للمواد البللورية ، بينما في المواد غير البللورية نقطة الإنصهار غير محددة بل تأخذ مدي من درجات الحرارة . كما أن أيضا المواد البللورية تأخذ أوجه محددة بزوايا محددة ، على العكس من المواد الأمورفية لا تأخذ هذه الشكلية .

ويوجد طرق عديدة لتعيين تركيب المواد الصلبة : منها أشعة إكس الطيفية ، هذه الطريقة تستخدم في الكيمياء لغرضين أساسيين وهو إثبات المادة الصلبة ، وتعيين المحاور الثلاث للذرات الموجودة في الجزئ . فمن الشكل الهندسي الفراغي للجزيئات نحصل علي معلومات كافية حول طبيعة قوي الربط بين الذرات أو الأيونات في الجزيئات أو الجزيئات نفسها . وهذه الطريقة لها أفضلية عن استخدام التحليل الكيميائي . فمثلا تؤخذ كمية صغيرة من المادة المطلوبة للتحليل . كما يؤخذ في التحاليل مخلوط أسطح صلبة . حيث

يخبرنا التحليل الكيميائي أي من الذرات أو الأيونات الموجودة . ولكن لا يعطي ولا يخبرنا عن كيفية ربط هذه الذرات ببعضها . وكما في الحال التحليل الكيميائي يخبرنا أيضا فقط عن وجود الأيونات الموجودة في هذا المركب المزدوج ($NaNO_3$-KCl-H_2O) علي هذه الطريقة وهو وجود أيونات كل من Cl^-, NO_3^-, K^+, Na^+ في حجم معين أو في حجوم معينة . ولكن لا يعطي فكرة عن أي من هذه المركبات موجودة في شكل مثلا KNO_3, KCl, $NaNO_3$, NaCl . أو جميع هذه الأملاح الأربعة السينية) والدراسة علي الحالة الصلبة تساعدنا ليس فقط لحل بعض الآلاف للتركيبات الجزيئية ولكن يعطينا أيضا التغير الأساسي في تصور التكافؤ .

الخواص البللورية Proporties of solid (crystal)

بعض من هذه الصفات البللورية سوف نشرحها بإيجاز كما يلي :

1 – أشكال البللورات 1 – The shapes of crystals

الشكل البللوري للمواد ليس صفة مميزة ولكن تختلف مع العوامل وظروف تكوينها أو يختلف نموها . فمثلا بالتقليب الموحد في إتجاه واحد لمحلول من كلوريد الصوديوم فإن بللوراته تتكون على هيئة مكعبات . ولو ترك بدون تقليب اى ترسيب ذاتي فإنه يعطي بللورات علي هيئة حبيبات مربعة ، لسبب أن عملية الترسيب ونموها يحدث فقط لأعلى وعلي الجوانب وليس لأسفل وهذا يعني أنه ينمو علي هيئة صفائح . فمثلا بللورات الجيبسيوم $CaSO_42H_2O$ (gypsum) فإنه يعطي بللورات علي شكل قضيب شكل (1a) ، كما أنه يعطي شكلا آخر عند ترسيبه بسرعة كما في شكل (1b) رفيع وطويل . أشكال البللورات لبعض المواد ربما تكون مختلفة تماما بوجود مواد أخرى في البللورة الأم . فمثلا كلوريد الصوديوم يعطلا شكل (1c) علي هيئة

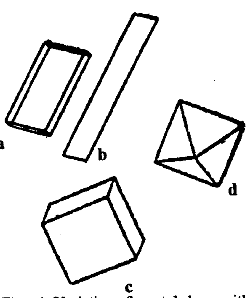


Fig. 1. Variation of crystal shape with conditions of growth. Gypsum, $CaSO_4.2H_2O$ grown (*a*) slowly and (*b*) rapidly; sodium chloride grown (*c*) from a pure solution and (*d*) from a solution containing 10 per cent of urea.

مكعب ولكن عند وجــود 10٪ من اليوريـا فإن الشكل البللوري يختلف ويعطي الشـكل الثاني (1d) ، حيث من المعتقد أن اليوريا تفضل الإمتصاص علي الأسطح الثمانية الشكل ، مانعة ترسيب أيونات الصوديوم والكلور .

2 – الإنشقاق ، الانغلاق 2 - Cleavage

نتصور قطعة من بللورة ثم ضربت بآلـة حـادة فإن المـادة البللوريـة سـوف تنشـق او تتهشم إلي قطع صغيرة ، متماثلة الأشكال حيث أن الكسر الإنشقاقي يحدث في إتجاهات ثابتة . هذه الظاهرة تعرف بالإنشقاق . مثال بللورة الميكا تتركب من عدد كبير من الألواح. هذه الألواح يمكن فصلها بسهولة . وهذه البللورة قطعت علي طول سطح الفلق موازيا لطول الألواح .

3 – إختلاف الإتجاهات (السريان) 3 - Anistropy

تختلف صفات معظـم المـواد البللوريـة بكثافـات مختلفـة في الاتجاهـات المختلفـة . فمثلا، يمر الضوء خلال بللورة بسرعات مختلفة في عدة إتجاهات مختلفة ، وهذه الصفـة ترجع إلي أن البللورة ذات الحواف المختلفة تأخذ قيـم إنحرافيـة مختلفـة في الإتجاهـات المختلفة . وبالمثل ، الإحساس بالحرارة والكـهرباء في إتجـاه واحـد يكـون ملموسـا ولكـن تأثيره في الإتجاه الآخر تأثيره غير ملموس أو ضعيف .

4 – التماثل في البنية الأساسية 4- Isomrophism

لاحظ العالم ميتشرلخ E.Mitscherilch وجود هذا الـزوج مـن الأمـلاح المتشـابه في الـتركيب $KH_2PO_4H_2O$ KH_2AsO4H_2O حيـث إسـتبدل فقـط ذرة الفوسـفور بـذرة الزرنيخ وأنهما لهما نفس التركيب الشكل البللوري ، مثل هذه الصفـة المتباينـة والمتماثلـة تعرف بالتماثل في البنية ، كما إستنتج عند إرتباط عدد من الذرات في نفـس هـذا الشـكل وعلي صورة واحدة ، فإن هذا الإرتباط ينتج عنه إتخاذ نفس الشـكل البللـوري ، كمـا أن الشكل البللوري للمركب لا يعتمد علي الطبيعة الكيميائية لتركيب الذرات . هذا الشـمول والعموم يعرف بتماثل ميتشرلخ .

ويمكن أن نعين الشكل البسيط في مثل هذه المواد والتي تأخذ نفس الشـكل البللـوري الواحد والصفات الكيميائية عادة ما تأخذ وتمثل بنفس الصفة . فمثلا $Zn\ O_4$ متماثل مع $NiSO_4$ وكلاهما شكل معيني .

5 – الأشكال التآصلية : 5 – Allotropy and Polymeorphism

توجد بعض المواد في أشكال صور مختلفة تحت ظروف خاصة من الضغط والحرارة . فلو أن مادة توجد في عدة أشكال بللورية مختلفة فإن هذه الظاهرة تعرف بالصيغة التآصلية . فمثلا الكبريت يوجد في عدة أشكال بللورية شكل معيني أو شكل منشوري وكلاهما يعطي صفات مختلفة (فيزيائية وكيميائية) . لذلك يوجد نترات الفضة في أشكال بللورية مختلفة مثل شكل معيني أو الشكل السداسي .

6 – التآصل الثابت الحرارة 6 - Enantiotropy

هذا النوع من التآصل وهو كل متآصل ثابت عند درجة حرارة ثابتة أو عند مدي معين من درجات الحرارة . والتغير من نوع لآخر يكون إنعكاسي . مثل الكبريت المنشوري والكبريت المعينى . وكلاهما مثال لهذا النوع من التآصل الحراري للمواد . وهذا يعني أن عند مدي درجات حرارة معينة المعيني يتحول إلي منشوري .

7 – التآصل المفرد : 7 - Monotropy

هذا النوع من التآصل للمواد وهو وجود واحد فقط من الصورة التآصلية عند الظروف العادية ولا يتغير بالعكس من الصورة السابقة وهو واحد لصورة تآصلية في مدي درجات حرارة ويتغير بتغير درجات الحرارة . ولكن هذا النوع وهو وجوده في حالة منفردة ومثال لهذا النوع من التآصل المنفرد ، الفوسفور الأبيض والفوسفور البنفسجي وكلاهما صورة تآصلية وعند درجات حرارة واحدة ، الماس والجرافيت وكلاهما صورة من صور الكربون وكلاهما ثابت عند الظروف العادية من الدرجة والضغط .

8 – التآصل المتحرك 8 – Dynamic allotropy

هذا النوع من الصورة التآصلية تري في الكبريت السائل . فعندما يسخن الكبريت فإنه ينصهر إلي سائل أصفر باهت وهذه الصورة تآصلية ($S\lambda$) . وكلما رفعنا درجة الحرارة لهذا السائل فإن اللون سوف يتحول لون أصفر (أشد اصفرار) وكذلك فإن الكثافة تزداد وهذا يرجع إلي وجود صورة أخري تآصلية للسائل الكبريتي ($S\mu$) .

$$S\lambda \rightleftharpoons S\mu$$

هذه الصورة المتزنة الديناميكية بين هذين الصورتين من التآصل بمعني واحد يتغير إلي النوع الآخر بنفس المعدل وكذلك يمكن حدوث الإنعكاس . مثل هذا النظام يجب أن يكون متجانس وهذا يعني ان هذا النوع كلاهما سائل أو غازات .

9 – وحدة الخلايا الفراغ الشبكي 9 – Unit cells and space lattices

تتكون البللورات من عدد من الذرات أو الأيونات أو الجزيئات المتراصة والمتكررة . وهذا يشبه إلي حد كبير من الحالة الشبكية التي تتكون منها قطعة القماش ، ولكنها متراصة ومتكررة علي شكل أسطح . هذا التراص وهذا التراكم لهدف معين وهو أن الجزيئات أو الأيونات تميل إلي أن تأخذ أقل طاقة ممكنة لثباتها .

وعموما فإن عملية التراص أو البناء يأخذ ثلاث محاور وعلي هيئة كتلة ، هذا الكتلة التكوينية للجزيئات أو الذرات تعرف بوحدة الخلية للبللورة حيث تعيد نفسها في ثلاث أبعاد لتعطي شكل بللورة . هذه الوحدات تأخذ شكل الأنابيب المتوازنة بثلاث محاور ربما تكون متساوية أو غير متساوية وكذلك زوايا تساوي 90 درجة أو لا تساوي 90 درجة .

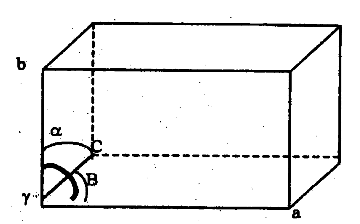


Fig. (2) The unit cell

والعلاقة بين قيمة الزوايا وطول المحاور من القاعدة والتغير الحادث بينهما تعطي اشكالات مختلفة للبلورة . وهذا الإختلاف في الأطوال والزوايا يعطي سبعة أشكال بللورية 1– منشور ثلاثي الزوايا ، 2 – منشور أحادي الميل ، 3 – معيني متعامل الميل ، 4 – مربع الزوايا ، 5 – منشور سداسي ، 6 – منشور مسدسي الزوايا ، 7 – مكعب كما في الجدول الآتي :

Table (1) Seven crystal systems

System	Axes	Interaxial angles	Examples
1- Triclinic	a = b = c	ex,≠ t:B ≠ t:y	$CuSO_4.5H_2O$
2- Monoclinic	a = b = c	ex, ≠ t: y = 90° B> 90 °	$CaSO_42H_2O$
3- Orthorhombic	a = b = c	ex, = B = Y = 90 °	$BaSO_4$
4- Tetragonal	a = b = c	ex, = B = y = 90°	SnO_2, KH_2PO_4
5- Rhombohedral	a = b = c	ex, = B = Y = 90 ° < 120°	$NaNO_3$,
6- Hexagonal	a = b = c	Ex,= B = 90° Y = 120°	HgS
7- Cubic	a = b = c	ex, = B = Y = 90 °	CaF_2, ZnS

ومن التحليل لتركيبات البللورات يتضح وجود أربعة عشرة شكلا يمكن وجودهم للفراغ الشبكي . هذه الأنواع الأربعة عشرة عرفوا بواسطة العالم برافيس 1948 وسميت باسمه فيما بعد (Bravais lattices) هذه الأنواع يمكن توضيحها في الأشكال الآتية :

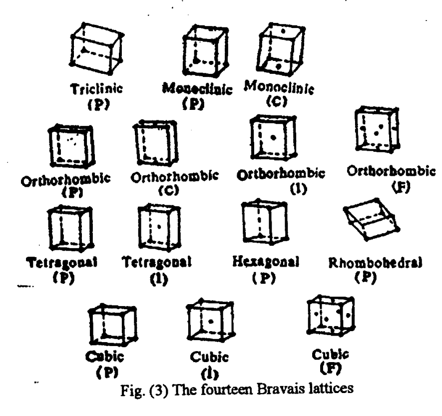


Fig. (3) The fourteen Bravais lattices

التماثل أو التناسق Summmetry

المعلومة الوحيدة حول التركيب البللوري الموجود في وحدة الخلية هو أنه يوجد بعض التماثل في وحدة الخلية ، وهذا يساعدنا في خفض بعـض المعلومـات المطلوبـة والضروريـة حول التركيب البللوري . ولهذا فإنه من الضروري أن يكون لدينا المعرفة عن التماثل الذي يلقي الضوء علي توزيع الذرات في وحدة الخلية وبها تعطي صورة كاملة للبلورة . العملية التي تضع البللورة في أوضاع متشابهة تعرف بعملية التماثل .

ويوجد أنواع مختلفة من علميات التماثل وأهم هذه الأنواع :

1 – محور الدوران 2 – سطح التماثل 3 – مركز التماثل 4 – مركز الإرتكاز

1 – محور الدوران 1 – Axis of rotation

لو تصورنا بللورة تدور حول محورها . فإننـا نلاحـظ نفـس البدايـة أو الشـكل الأول يمكن أن يتكرر عدة مرات في الدورة الواحدة خلال 360 درجة ، هذه المحاور يمكـن أن تكون عديدة ولكن توجد فقط هذه الأنواع المحوريـة 2 ، 3 ، 4 و 6 للبللـورة ، الـدوران الثالث يكون علي الشكل 360/3 = 120 درجة .

شكل (4) يبين الدوران المحوري 2 ، 3 ، 4 ، 6 المتماثل .

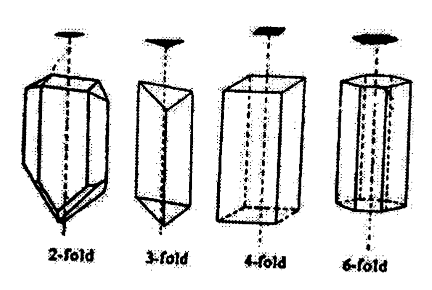


Fig (4) Axis of rotation

كما لا يوجد الطيات 5 ، 7 ، 8 الدورانيـة ، والسـبب في هـذا الإعـتراض أنـه لا يوجد في العالم ما يمنع الجزئ المنعزل في أن يكون لديه خمـس ثنايـا (طيـات) ذو محـور متماثل (سبيكة حديدية كمثال) ، أي يمكن وجود الخمس طيات ذو المحاور المتماثلـة في الجزئ ولكن لا توجد في البلـورة . والسـبب في عـدم وجـود 5 ، 7 ، 8 طيـات المحـور للدوران أي أنه لا يمكن أن نري هذا فقط في اثنين من الأبعـاد . مثـال ذلـك يمكـن فـرش طابق متساوي الأضلاع ، ثلاثي الزوايا ، او مستطيل متساوي الأضـلاع . ولكـن لا يمكـن عمل هذا الدور (الطابق) بخماسي منتظم الأضلاع بدون وجود فجوة في التلامس المتاخم .

2 – سطح التلامس

2 – Plane of symmetry

لو تصورنا سطح (m) والذي يقطع جسـم البلـورة إلي جسـمين متمـاثلين كـل جـزء متماثل للآخر وكأنه صورة له في مرآة .

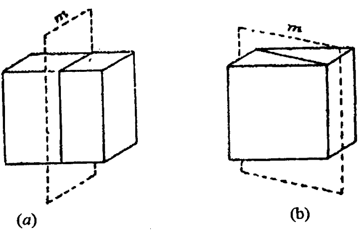


Fig. (5) Planes of symmetry in cubic

3 - مركز التماثل أو مركز الإرتكاز :

3- Center of symmetry or inversion center

مركز التماثل ماهو الا نقطة تصورية . عند رسم خط يمر خلال هذه النقطة فإنه يقطع السطح البللوري عند مسافات متساوي الجوانب ، فمركز السـميترية أو التمـاثل نرمـز لـه (O) ويعرف بمركز الإرتكاز . وبمعنى آخر لو رسم خـط لـذرة واحـد خـلال المركـز فإننـا سوف نقابل ذرة أخرى مماثلة عند مسافة متساويه من المركز على الجانب الآخر المقابل .

فلو أن (x, y, z) إحداثيات لذرة مثلا ولتكن (N) كما في الشكل (6) كأنه الأصل ، (−x, − −x) y, −z) إحداثيات لنفس الذرة (N) على الجانب الآخر . وهذا يعني عند دوران إحداثيات الذرة (N) والمتعلق بالمركز المتماثل المعروف . فإن الإحداثيات المرتبطة للذرة يمكن تعيينها ببساطة بتغير فقط العلاقة . إذا المعلومات المطلوبة لوصف وضع نصف الجزئ يكون كاف لمعرفة النصف الآخر للجزئ بواسطة دوران مركز التماثل .

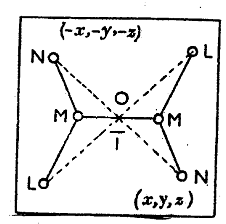


Fig. 6. Center of symmetry

تعيين تركيب الملح الصخري (ملح الطعام)
Determination of the structure of rock salt

مبدئيا عملية معرفة تركيب كلوريد الصوديوم تمت بمقارنة أشعته السينية بالأشعة السينية لملح كلوريد البوتاسيوم . كلوريد الصوديوم ، كلوريد البوتاسيوم يمكن أن يختلط كل منها في الآخر حتي في الحالة الصلبة ولتكوين سلسلة مستمرة لمحلول وحتى درجة 500م° وهذا يعنى أن سلوك كل من كلوريد الصوديوم وكلوريد البوتاسيوم يعتقد أنهما متماثلان في التركيب البللوري ومتشابهان .

ومن هنا يمكن أن نوضح الحقيقة بأن كلوريد الصوديوم عبارة عن أيزومر (مكعبي) ، ونحتاج فقط قياس ضلع واحد لوحدة هذه الخلية حيث a = b = c دوران الصورة لكلوريد الصوديوم حيث يبين أن البللورة لها حرف a = 5.65° A. مركز السطح لشبكة المكعب عبارة عن ذرة أو أيون في مركز هذا السطح وعلى الأركان . إذا التركيب البللوري لكلوريد الصوديوم يمكن توضيحه بالشكل (7) .

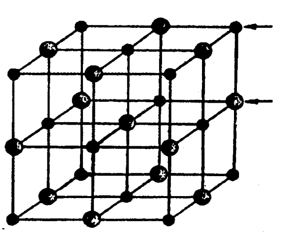


Fig. (7) Sodium chloride structure

والذي يتمثل ويتكون من مركز سطح المكعب بأيون الصوديوم (Na^+) وعلـي الجـانب الآخر للسطح المكعب بأيون الكلور (Cl^-) . وكل من أيون الصوديوم وأيـون الكلـور محـاط كل منهما ببعضهما البعض .

إذا لكل وحدة خلية وجود ثمانية لأيون الصوديوم علي الأركان لمكعـب ، مشـتركون بين ثماني مكعبات . وستة أيونات للصوديوم (Na^+) علي مركز السطح مشتركون بين كل خليتين . ولهـذا فـإن لكـل وحدة خلية يوجد هذا الرقم $\left(\frac{8}{8}+\frac{6}{4}=4Na^+ions\right)$ هذا الرقم مساو لأيون الكلور . إذا لكل وحدة خلية ($z = 4$) .

ولهذا فإن عدد جزيئات كلوريد لكل وحدة خلية يمكن تعيينها بواسطة هذه العلاقة والتى ترتبط كثافة البللورة والوزن الجزيئي وعدد أفوجادرو وعدد الجزيئات .

$$P = \frac{Z \times M}{N_A \times V}$$

حيث (M) – الوزن الجزيئي ، (N_A) عدد أفوجادرو (V) – حجم وحدة الخلية ، Z – عدد الجزيئات لكل وحدة خلية .

مثال : إحسب عدد الجزيئات لكلوريد الصوديوم الموجودة في وحدة الخلية إذا كـان $a = 5.65$ Å ، الكثافة 2.1×10^3 kg/m^3 .

أسئلة علي الحالة الصلبة

1 – ما المقصود بوحدة الخلية ؟ – كيف يمكن تقسيم البللورات الي عدة أنظمة مختلفة .

2 – اشرح ما المقصود بهذه العمليات :

أ – مركز التماثل ب – سطح التماثل (المرآه) جـ – محور الدوران .

3 – اذكر الخواص البللورية للبلورة . ثم اشرح ستة من هذه الصفات .

4 – اشرح كيف تستطيع تعيين تركيب ملح الطعام .

الباب الثالث

السوائل

الصفات الفيزيائية للسوائل

Liquids and Their Physical Properties

من المعروف أنه يوجد إختلاط تام في الغازات بجميع النسب ، وأيضا يوجد تنسيق ونظام تام في البللورات الصلبة وتركيبها . ولكن هناك بعض الصفات للسوائل تشبه صفات الغازات ، وكذلك في صفات أخرى للمواد الصلبة . حيث تشترك الغازات والسوائل مثلا في السيولة ، وعلاوة علي ذلك لا توجد مقاومة لكل منها لتأخذ شكل معين حيث يتخذان شكل الإناء . وتشترك السوائل والصلب في مماثلة الكثافة والإنضغاط ، والتوزيع للجزيئات، الإلتصاق بين الجزيئات التي ترجع إلي القوى الأيونية (في الإلكتروليتات المنصهرة) والقوى المعدنية (في المعادن المنصهرة) ، الرباط الأيدروجيني (في الماء) ، قوى فاندرفال (في السوائل العضوية).

(كما يمكن إيجاد واحد أو إثنين من هذه القوى في بعض الحالات) ويفيد البحث عن التركيب للسوائل وجود فراغات في حزم الجزيئات ومنتظمة وعلى هيئة سطوح منتظمة التي تتغير باستمرار مع حركة الجزيئات ، كما أن حركة السريان للسائل تعتمد بعض الشئ على وجود فراغات أو الفجوات التي تؤدي إلى حرية الحركة .

الصفات الفيزيائية :

القياسات المهمة في الصفات الفيزيائية للسوائل هي : الضغط البخاري ، التوتر السطحي ، اللزوجة ، الإنكسار الضوئي ، النشاطية الضوئية ، العزم الزاوي ، كما أن هذه الصفات لا تستخدم في توضيح طبيعة قوى الجزيئات ، تركيب الجزيئات .

ولمعرفة الصفات الفيزيائية يكون لها فائدة لكل من نقاط البحث العملية والنظرية نقسم الصفات الفيزيائية الي ثلاث مجموعات :

1 – صفات إضافية (Additive properties) : هذه الصفات عبارة عن مجموعة من الصفات للمركب كلا علي حده في النظام ولا تتغير مع تغير حالة النظام ، منها الكتلة، الوزن الجزيئي وهما صفات إضافة تامة .

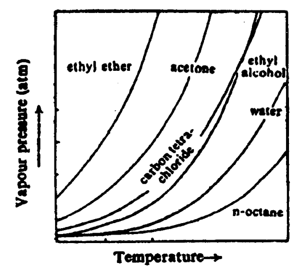
2 – صفات أساسية (Constitutive properties) : هذه الصفات تعتمد أولا على توزيع الذرات في الجزيئات ، وتعتمد في مدي بسيط علي طبيعة السائل وعدد الجزيئات ، ومن هذه الصفات النشاط الضوئي ، الإستقطاب .

3 – صفات مجمعة (Colligative properties) : هذه الصفات تعتمد على عدد الجزيئات ولا تعتمد علي طبيعته . ومن هذه الصفات الإنخفاض في الضغط البخاري والصفات النسبية مثل الإنخفاض في نقطة التجمد ، الإرتفاع في نقطة الغليان والضغط التبادلي (الأسموزي) .

الضغط البخاري Vapour pressure

"الضغط البخاري لكل من الصلب والسائل هو مقياس لميل المادة للتبخير " فلو وضع سائل في أنبوبة ملحومة الطرفان ومفرغة فطبقا للنظرية الحركة فإنه يلاحظ تحرير (هروب) مستمر لجزيئات السائل من سطح السائل إلي فراغ الأنبوبة . ثم تعود جزيئات البخار إلى السائل تلقائيا إلى عملية تكثيف ، معتمدة على معدل تركيز البخار في سطح الأنبوبة ، وتستقر حالة الإتـزان الديناميكية عند ثبوت درجة الحرارة لحالة البخار والسائل . وتصل حالة الإتزان عندما يكون معدل التبخير للسائل مساويا لمعدل التكثيف البخار ، "ويعرف بالضغط البخاري" . وعموما يختلف الضغط البخاري مع إختلاف درجة الحرارة ولا يعتمد علي الكمية المطلقة للسائل أو البخار كما هو مبين في الجدول (1) لقيم الضغط البخاري لبعض السوائل الشائعة من صفر الي 100°م .

Temp,°C	Acetone	CCl_4	C_2H_5OH	n-octane	H_2O
0	-	0.043	0.016	0.004	0.006
10	0.153	0.074	0.32	0.008	0.121
20	0.243	0.120	0.104	0.019	0.230
30	0.372	0.188	-	0.024	0.0418
40	0.554	0.284	-	0.041	0.0727
50	0.805	0.417	-	0.64	0.1217
60	1.140	0.519	-	-	0.1965
70	1.579	0.818	-	-	0.3075
80	-	1.169	-	-	0.4672
90	-	1.474	1.562	-	0.6918
100	-	1.925	-	0.466	1.100



ومن الملاحظ أن الزيــادة في درجـة الحـرارة تـؤدي الي زيادة الضغط البخاري كما هو مبين في الشكل (1) .

قياس الضغط البخاري Measurement of vapor pressure

يوجد طريقتان لقياس الضغط البخاري للسوائل وهما :

A – الطريقة الساكنة (static methods) وينقسم إلي قسمين :

الطريقة الباروميترية: شكل (2) يتكون الجهاز من أنبوبتين بارومترية طويلتين ، يملآن بالزئبق ، وتوضع الأنابيب عموديا في إناء بـه زئبـق عكسـيا . (الأنـابيب مدرجـة) يلاحظ دخول الزئبق أيضا لمسـافة معينـة حتي يكـون ضغـط عمـود الزئبـق داخل الأنبوبة مساويا للضغط الجوى . ثم نأخذ أنبوبة ولتكن (A) لقياس الضغط البخاري للسائل وتترك الثانية كمرجع . حيث يمرر كمية صغيرة من سائل إلي أعلى الأنبوبة (B) بواسطة ماصة . نجد أن السـائل يتبخـر بعـد مـدة مـن الزمن . ثم نقيس الفرق في الإنخفاض في الزئبق . والفرق المقـاس هـو عبـارة عـن الضغط البخاري للسائل ويقاس بجـهاز تليسكوب (منظار) مثبت لهذا الغرض . يحاط الجهاز بخلية حتي يمكننا قياس الضغط البخـاري عنـد درجـات حـرارة مختلفة (الخليـة يمـرر فيـها تيـار مـاء مزودة بمضخة لدفع الماء من وإلي تحت درجات حرارة مختلفة) .

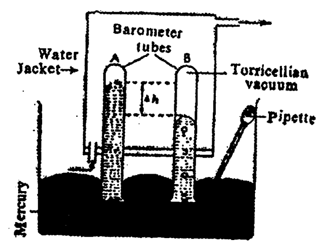


Fig. 2 Two barometers for measuring vapour pressure

B – طريقة سميث وفتريس

هذه الطريقة المخترعة لقياس الضغط البخاري بطريقة دقيقة عن ما قبلها مـن الطـرق الساكنة بطريقة مباشرة . والأساس في هذه الطريقـة حيـث الضغـط البخـاري عنـد ثبـوت الحرارة يعدل ويحدد بواسطة تعديل الهواء داخل الأنبوبة (u) المتصلة بالانتفـاخ (Bulb) هذه الأدوات تعرف (iso teniscope) . ولهذا فإن السائل داخل الأنبوبة (u) يكون علي نفس المستوى من طرفي الأنبوبة . ويبين الضغط بواسطة المانوميـتر (manometer) والـذى يكون مساويا لضغط البارومبتر الأقل مـن الضغـط البخـاري . يوضـح شـكل (3). ويتكـون الجهاز من إنتفاخ زجاجي (B) وتقريبا (2 cm) المتصلـة بـالحرف (u) – الأنبوبـة T . والأنتفـاخ (B) يمـــلأ بالمـادة للنصـف وكذلـك الأنبـوبة (u) تحتـوي علـى نفـس السـائل . وكذلـك الأنبوبـة تتصـل بوعـــاء كبــيرة (w) . Winchester وعملـــها لتقليل الضغط المـتردد ، المتصــــل بالمانوميــــتر الزئبقي . وتوضع المجموعة (BT) في حمام مائي عند ثبوت درجة الحرارة . والجهاز كله يتصل بمضخة P ، ويفرغ حتي غليـان السـائل . والانتفـاخ (B) يحـرر كـاملا مـن الغـاز (يفرغ) . وينظم الضغط بواسطة السـماح للـهواء خـلال الأنبوبـة الشـعرية (A) – مفتـاح . حتي يتساوى سائل طرفي الأنبوبة (u) – T . ويكون الضغـط البخـاري (B) فـوق السـائل الساري للضغط في الوعاء مساويا لضغط البارومبتر ناقص ضغط المانوميتر .

Fig. 3. Isoteniscope for measuring vapour pressure.

الطريقة الثانية : الطريقة المتحركة: (Dynamic method)

طريقة رامساي وينج Ramsay & Young's method . الشـكل التخطيطـي كما هو مبين في الشكل (4) ويتكون من انبوبة قويـة الجـدار (B) ومغلقة بسـدادة كاوتش ومثبـت بالسـدادة مـن خـلال فتحـة ثيرمومـيتر (T_1) وقمـع تنقيـط F . ويغلــف إنتفــاخ الثرموميتر (T_1) منقطة الزئبق بصوف قطنى وكذلك قمع التنقيط يدخل حتي يلامس سطح

القطن كما يوضع أنبوبة التسخين في حمام مائي (H) ويـزود بمقلب (S) وأيضا ثيرمومـتر آخـر (T_2) كمـا أن أنبوبـة التسـخين تتصـل بنفـس الأجهزة المذكـورة في التجربـة شـكل (4) .

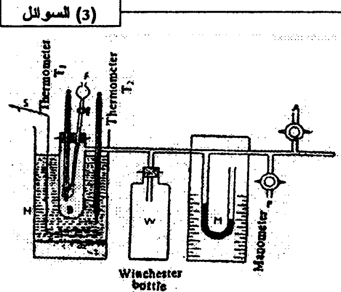


Fig. 4. Rasmay and Young's apparatus for measuring vapour pressure.

يغلـق الصنبـــور أولا وتفـــرغ بواسـطة المضخـة (P) حتـى يكـــون الضغط حوالي 30 cm زئبـق . تغلـق المضخة ثانيا حتـى لا تعطـي فرصـة لتسرب الهواء داخل الجهاز . ينقـط السـائل مـن صنبـور قمـع التنقيـط بكميـات صغـيرة (ضئيلة) أي نبلل فقط القطن المتصل حول إنتفـاخ الثيرموميـتر . وفي هـذه الحالـة يسـخن الحمام المائي حتي حوالي 45°م – (T_2) وعليه نجد أن درجة الحـرارة المسجلة علـى T_1 أقل من T_2 وبعد فترة من الزمن يصبح فيه إتزان عندما يتساوى الضغط البخاري بالســائل مع ضغط الجهاز . فول أن درجة الحرارة عند الإبتداء تكون أكبر من هذه القيمة الثابتة ، سوف يتبخر ويحدث برود للثيرموميتر T_1 ، وبالعكس لو أن الحرارة أقل بكثير فان بعض من البخار سوف يتكثف علي T_1 ويسخنه لأعلى وعند وصول إتزان للحرارة فيكون ضغـط الزئبق في المانوميتر معلوم . وتسجل الحرارة T_1 وعليه فالضغط البخــاري للســائل سـيكون مســاويا للفرق بـين الضغـط البخـاري atmospheric وضغـط المانوميـتر manometer . ويتغير داخل الجـــهاز بالسـماح للـهواء بدخـول الجـهاز مـن خـلال فتحـة الصنبـور (A) ويسجل درجة الغليان تحت الضغط الجديد ثم بالتبعية يقاس الضغط البخاري للسائل عدة مرات عند إختلاف درجات الحرارة .

الضغط البخاري ودرجة الغليان Vapour pressure and boiling point

تعرف درجة الغليان لسـائل بأنـها "درجـة الحـرارة الـتي عندهـا الضغـط البخـاري مساويا للضغط الخارجي واحد جــو " ، وبتقليـل الضغـط الخـارجي فـإن درجـة الغليـان للسائل ستنخفض ، كما في حالة التقطير تحت ضغط منخفض . وعلـى النقيـض أي أنـه بزيادة الضغط الخارجي فإنه يؤدي الي إرتفاع درجة الغليان .

V.P. & B.P. relationship العلاقة بين الضغط البخاري ودرجة الغليان

يمكن إيجاد علاقة إعتماد الضغط البخاري علي الحرارة – معادلة كلاوزيس – كلابيرون (Clausuis-Clapeyron Equation)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_v}{T(V_v - V_L)} = \frac{*\ell_v}{T(V_v - V_\ell)}$$

حيث $\frac{dP}{dT}$ عبارة عن معدل التغير في الضغط مع الحرارة ، (L_v) هي عبارة عن حرارة التصعيد المولارية للتبخير للسائل، (ℓ_v) حرارة التغير لكل جرام للسائل ، (V_v, V_ℓ)الحجوم المولارية ، (V_ℓ, V_v) الحجوم النوعية (أي حجم/ جرام للمادة) لكل من البخار والسائل علي الترتيب عند درجة الحرارة المطلقة T (درجة الغليان) .

ملاحظة ($*\ell_v = \frac{L_v}{M}$) حيث M – الوزن الجزيئي .

Surface tension التوتر السطحى

لكي نتفهم ظاهرة التوتر السطحي نفترض جزئ (m_1) في داخل السائل وجزئ آخر داخله (m_1), (m_2) محاط بواسطة جزيئات في جميع الإتجاهات ومتساوية في التجاذب، وهذا المبدأ يمكن تطبيقه علي جزيئات أخرى داخل السائل شكل (5) . والجزئ (m_2) الموجود علي السطح نجد عدم إتزان في شكل الجزئ وتكون القوة المؤثرة غير متزنة . وبالتالي القوة الناتجة لشد الجزئ داخل السائل لوجود جزيئات كثيرة متماثلة أكثر من السطح البخاري . بتوالي الشد الداخلي لسطح السائل والتي تعرف بقوة التجاذب والتي تعرف بالتوتر السطحي لكي يشبه الغشاء المشدود . ولهذا فإن سطح السائل يميل ليصبح أصغر ما يمكن وتأخذ النقط

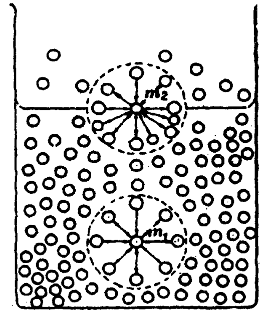


Fig. (5) Forces acting on molecules in theinterion and the surface of a liquid.

يميل ليصبح أصغر ما يمكن وتأخذ النقط شكل بيضاوي ، والميل العام لسطح السائل يؤدي الي التقلص . والطاقة الحرة لأدنى قيمة ويعرف التوتر السطحي بأنه "الشغل المبذول وبالجول لحدوث زيادة مقدرة بالوحدة لمساحة السطح " ، أو "القوة المؤثرة بالنيوتين على طول سطح السائل بزاوية قائمة علي خط طول (1 متر) " .

والتوتر السطحي عموما يقل مع زيادة درجة الحرارة . حيث قوي التجاذب الداخلية للجزيئات تقل وتتحرر الجزيئات . أي أن التوتر السطحي يعتمد علي طبقة البخار الموجود علي السطح ليس كليا . ولكن يعتمد كليا علي قوى التجاذب الداخلية بين جزيئات السائل . وأكبر توتر سطحي للماء يرجع اساسا على قوة الشد للرباط الهيدروجيني في التركيب للماء .

جدول (2) التوتر السطحي لبعض السوائل عند درجات حرارة مختلفة

(التوتر السطحي = الطاقة × 10^{-3}) نيوتن / متر = طاقة . داين سم$^{-1}$.

درجة الحرارة م°	بنزين	كلورفورم	كحول إيثيلي	نتروفيرن	ماء
صفر	31.60	29.00	24.00	46.4	75.64
25	28.20	26.10	21.80	43.2	71.19
50	25.00	23.10	19.80	40.2	67.91
75	21.00	20.20	–	37.3	63.50

ويرجع تكوين كرة الماء في المطر وإرتفاع السائل أو الماء في الأنبوبة الشعرية وحركة مرور السائل خلال فتحات الماء أو إبتلال الورق أو التربة إلي التوتر السطحي .

خاصية الأنبوبة الشعرية (الدقيقة) Capilary rise

العلاقة بين قيمة قوى التماسك بين جزيئات السائل نفسه وقوى الالتصاق بين السائل وسطح الأنبوبة المجاورة . حيث السائل (الماء) يرتفع في الأنبوبة الشعرية (الدقيقة) كما أن هذه القوى تحدد زاوية الإلتصاق التي يعملها مع سطح الأنبوبة الشعرية (الدقيقة) .

ولو أن الزاوية أقل من (90°) فإنها تكون مقعرة هلالية الشكل . ولو أن الزاوية أكثر من 90° تؤدي الي تكوين سطح هلالي والزاوية أكثر من فإنها تكون 90° محدبة الهلالية.

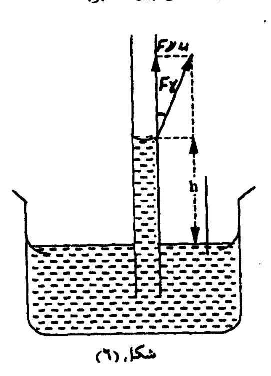
والسائل الذى زاويته أقل من 90° . فإن هذا السائل يبلل الأنبوبـة ، بينمـا السـائل الذي يعطي أكثر من 90°. لا يبلل السطح . مثل الزئبق يعمل زاويـة 130°م. حيـث أن قوة التماسك بين جزيئات المادة أقوى مـن قـوى الإلتصـاق بـين السـائل وسـطح الأنبوبة . هذه الظاهرة تشرح تحت باب الخاصية الشعرية .

قياس التوتر السطحى Measurement of surface tension

الطريقة الشائعة المستخدمة لقياس التوتر السطحي للسائل .

خاصية الإرتفاع في الأنبوبة

يغمـس طـرف مـن الانبوبـة ذات نصـف القطـر (γ) في السـائل المـراد تعيـين التوتـر السطحي له ذات الكثافة (d) كما في الشكل (6) نجد أن السائل بين الأنبوبة .



شكل (٦)

والنتيجة أن التوتر السـطحي يرتفـع في الأنبوبة لأعلى لمسافة معينة (h) . ولكن قـوة التوتر السطحي تدفع السـائل لأعلـى ويقـاوم بـوزن معـائل بواسـطة قـوة هيدرواســتاتيكي لأسفل (وزن حجم السائل لأسفل .

كميـة المكـون لأعلـى Fγu لقـوة التوتـر السطحي Fγ المؤثر علي طول مجموع المحيط للأنبوبـة وهـو $2\pi r\gamma \; Cos\;\theta$ وتكـون القـوة الهيرواسـتاتيكية متسـاوية لنـاتج الضغـط ومساحة المقطع للأنبوبة = ($g\,h\,d\,\pi\,r^2$) .

وبالتالي يحدث توازن بين القوي المتضادة المتساوية . وتكون المعادلة علي النحو التالي:

$$2\pi r\gamma \, Cos\,\theta = g\,h\,d\,\pi\,r^2 \qquad -2$$

حيث (θ) زاوية الإلتصاق (إلتماس) و (g) ثابت الجاذبية إذا

$$\gamma = \frac{g h d r}{2\cos\theta} \qquad -3$$

بمعظم السوائل (θ) تقترب من الصفر ولهذا فإن المعادلة تختصر إلي

$$\gamma = \frac{g\,h\,d\,r}{2} \qquad -4$$

ولحساب قيمة (γ) نحتاج لمعرفة القيمة الآتية d, h, g وكذلك r .

مثال : يرتفع الماء في الأنبوبة الشعرية (الدقيقة) ذات نصف القطر 0.2×10^{-2} متر عند 30 °م علما بأن كثافة الماء 0.996×10^{3} kg.m^{-3} . إحسب إرتفاع الهلالية بفرض زاوية التماسك (الإلتصاق) مع سطح الزجاج مساويا صفر . والتوتر السطحي للماء 72.18×10^{-3} نيوتين متر$^{-1}$.

$$\gamma = 72.18 \times 10^{-3}\ \mathrm{N\,m^{-1}}$$

$$g = 981 \times 10^{-2}\ \mathrm{m\,s^{-2}}$$

$$d = 0.996 \times 10^{3}\ \mathrm{kg\,m3}$$

$$r = \frac{0200 \times 10^{2}\ \mathrm{m}}{2}$$

$$h = ?$$

Using equation (4) $h = \dfrac{2\gamma}{g\,d\,r}$

$$\therefore h = \frac{2 \times 71.18 \times 10^{-3}}{981 \times 10^{-2} \times 0.996 \times 10^{3} \times 10^{-2}}$$

2 – طريقة الميزان الإلتوائي (دونوي) The torsion Balance method

هذه الطريقة لإيجاد التوتر السطحي العادي . وهي لقياس القوة المطلوبة لتحرير حلقة بلاتينية أفقية من سطح السائل كما في هذه الأجهزة المستخدمة وهي (دونوي الميزان الإلتوائي) كما هو مبين في الشكل (7) .

تعلق حلقة بلاتينية نظيفة دقيقة لها نصف قطر (r) بواسطة خطاف علي دعامة (B) . ويثبت المؤشر (P) عند الصفر بواسطة مسمار لولبي (S) ويضبط السلك الإلتوائي

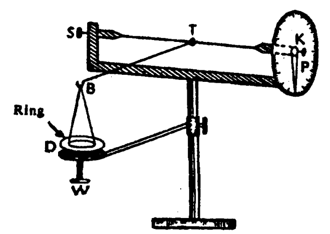


Fig. 7. Du Nouy's torsion balance for measuring surface tension.

(T) لنجعل الخطاف (B) في وضع أفقي ويحكم إرتفاع الطبق (D) المملوء بالسائل المراد تعيينه بواسطة مسمار لولبي (W) بقدر ما يلمس السائل الحلقة . وتلف العقدة ببطء لغاية إنفجار الحلقة او تمزيقها من سطح السائل وبعد ذلك يقرأ الدوران من علي سطح التدريج (C) عندما يحدث مثل هذه العملية فإن الخطاف (B) يظل ثابت في الوضع الأفقي بواسطة المسمار الحلقي (W) وتعاد هذه التجربة عدة مرات ويؤخذ المتوسط للقراءات .

ولهذا :

$$\text{Force} = Mg = \gamma (2 \times 2 \pi r) \qquad -5$$

$$\text{Or } g = \frac{Mg}{4\pi r} \qquad -6$$

مثال : التوتر السطحي للماء عند 25°م ، هو 72 × 10^{-3} نيوتين م$^{-1}$ ونصف قطر الحلقة يكون 0.3 × 10^{-3}م. ماهو وزن الماء (الفيلم) في الحلقة عندما تترك سطح الماء .

الحل

$\gamma = 72.0 \times 10^{-3}\ Nm^{-1}$

$r = 0.30 \times 10^{-2}\ m$

$g = 981 \times 10^{-2}\ ms^{-1}$

$\pi = 3.142$

$M = ?$

وبالتعويض في المعادلة (6)

$$\therefore M = \frac{\gamma 4\pi r}{g} = \frac{72 \times 10^{-3} \times 3.142 \times 0.30 \times 10^{-2}}{981 \times 10^{-2}}$$

$$= 0.2767 \times 10^{-3}\ Kg$$

3 – طريقة التنقيط The drop method

الأساس في هذه التجربة لتعيين وزن إنسياب نقاط السائل متحررة من داخل أنبوبة دقيقة (شعرية) معلومة الثقب . كما أن حجم نقاط السائل الخارجة من فتحة الأنبوبة الدقيقة (الشعرية) تكون محكومة بواسطة التوتر السطحي لها . في نفس الوقت إنسياب نقطة السائل فإن قوة التوتر السطحي الدافعة لأعلى تتناسب مع الوزن (W) لنقطة السائل لذا .

$$\gamma\, 2\, \pi\, r = Vdg = W \qquad -7$$

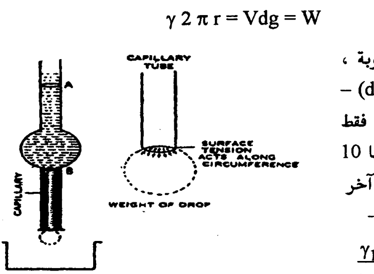


Fig. 8. Stalagmometer

حيث (r) نصف قطر الأنبوبة ، (V) – حجم نقطة السائل ، (d) – كثافته . هذه الطريقة إستخدمت فقط للمقارنة بين السوائل . فلو فرضنا 10 نقاط من السائل و 10 من سائل آخر (W₁), (W₂) . فإننا نستنتج :–

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{W_1}{W_2}$$

$$\text{or} \quad \gamma_1 = \frac{W_1}{W_2}\, \gamma_2 \qquad -8$$

ومن معلومية القيم في الطرف الأيمن ، يمكننا إيجاد التوتر السطحي للمادة الأخرى في الطرف الأيسر للمعادلة .

لو أخذنا عدة نقاط من السوائل فإنه

$$\frac{2\pi r \gamma_1 n_1 = n_1 \gamma_1 d_1 g = Vd_1 g}{2\pi r \gamma_2 n_2 = n_2 \gamma_2 d_2 g = Vd_2 g} \qquad -9$$

$$\because (vn = V) \qquad -10$$

بالقسمة نحصل على :

$$\text{or } \gamma_1 = \frac{n_2 d_1}{n_1 d_2}\, \gamma_2 \qquad -11$$

يعتبر التوتر السطحي المؤدي للقوة المؤثرة للداخل على الجزيئات عند سطح السائل، متوقف على طبيعة ومكونات المادة للسائل .

وفي عام (1923) Macleod وضع علاقة تجريبية بين التوتر السطحي وبين الكثافة للسائل بهذه العلاقة .

$$\gamma = C(D-d)^4$$

$$\text{or } C^{1/4} = \frac{\gamma^{1/4}}{D-d} \qquad \text{-12}$$

حيث أن D – كثافة السائل ، d – كثافة البخار ، γ – التوتر السطحي عند نفس الدرجة من الحرارة C – ثابت للسائل خاص به . ثم أدخل (Sudgen) – 1924 . عدة تعديلات على هذه العلاقة وذلك بإدخال الوزن الجزيئي (M) للسائل وعرف الثابت الجديد بالباراكور [P] – والمعادلة التقريبية هي

$$\frac{M\gamma^{1/4}}{D-d} = MC^{1/4} = P \qquad \text{-13}$$

وعندما نهمل d – للبخار بالمقارنة مع كثافة السائل – D فإن العلاقة (13) تختصر الي ...

$$\frac{M}{D}\gamma^{1/4} = V_m C^{1/4} = P_1 \qquad \text{-14}$$

حيث $(\frac{M}{D})$ – الحجم الجزيئي

ولو ان التوتر السطحي مساويا للوحدة فإن العلاقة تؤول إلي

$$V_m = P_2 \qquad \text{-15}$$

إذا هذه العلاقة (الباراكور) ربما تعتبر أحد الحجم المولاري للسائل . إذا كان مساويا للوحدة – التوتر السطحي ، أو هو مقياس للحجم الجزيئي عند حرارات لسوائل مختلفة لها نفس التوتر السطحي . بمقارنة الباراكور للسوائل فإن الإختلاف في الحجم الجزيئي

يمكن أن يؤخذ تحت هذه الظروف وان هؤلاء السوائل لها نفس التوتر السطحي . إذا الباراكور [P] يمكن أن يكون إضافة لوصفة أساسية .

كما أنه يوجد قيم للباراكور Parachor لبعض المواد المختلفة التراكيب . جدول (3)

Unit	Parachor uatues assigned by			
	Sudgen	Vogel	Quayle	Mumford and philips
$-CH_2-$	39.0	40.0	40.0	40.0
C	4.80	8.6	9.0	9.2
O_2 in ester	20.0	19.8	-	20.0
Cl	54.3	-	55.2	55.0
Br	68.0	68.8	-	69.0
Single covalent bond	0.0	0.0	0.0	0.0(Arbi.)
Single bond	-11.6	-	-	-9.0
Douple bond	23.2	19.9	-	19.0
Triple bond	26.6	40.0	-	38.0
3- membered ring	16.7	-	-	12.5
4- membered ring	11.6	-	-	6.0
5- membered ring	8.5	-	-	3.0
6- membered ring	5.0	-	-	0.8
7- membered ring	-	-	-	0.4

مثال : التوتر السطحي P-chlorotoluene هي 32.24 dynes/cm عند 25°C وكثافته عند هذه الدرجة $1.065\ g\ cm^{-1}$. فما هي قيمة الباراكور المولار ؟ وما هي القيمة المحسوبة من الباراكور الذري والتركيبي .

الحل

من المعادلة

$$P = \frac{M}{D}\gamma^{1/4}$$

$$= \frac{126.5}{1.065} \times (32.24)^{1/4}$$

$$\therefore \log P = 2.074 + 0.37\ 709$$

$$= 2.451$$

وبأخذ مقابل اللوغاريتم

$$P = 282.48$$

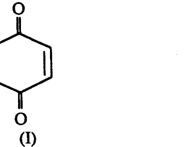
هذه القيمة تعتبر هي نفس القيمة المحسوبة من الباراكور الذري والتركيبي للمركب كما يلي :

7 Car bon actoms	$= 7 \times 4.8 =$	33.6
7 H atoms	$= 7 \times 17.1 =$	119.7
1 Cl	$= 1 \times 54.3 =$	54.3
3 douple bonds	$= 3 \times 23.2 =$	69.6
1	$= 1 \times 6.1 =$	6.1
Calc. Parachor value	= 283.3	

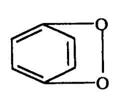
تطبيقات الباركور Applieation of Parachore

1 – لا يغير وضع المجموعات الاستبدالية في الحلقة قيمة الباراكور للمركب . فكما هو مبين في المثال السابق حيث P.Cl.toluene هي 283.2 وهـي نفس القيمة لو كان المركب هو O.Cl.toluene .

2 – في بعض الأحيان . الباراكور يمكن إستخدامه للتفرقة بين الأشكال المختلفة للمركب . مثال . هذا الشكل التتابعي يمكن تحقيقه بالنسبة للكيونين Quinine



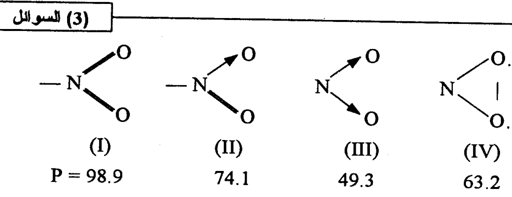
(I)
[P] = 236.1



(II)
[P] = 219

والقيمة المستنتجة تجريبا هي القيمة 236.8 مما يدل علي أن المركب الموجود علي الشكل هو (I) .

وقد اقترح ساجدن Sugden تركيبات مختلفة لمجموعة النترو وقد حسب قيمة الباراكور [P] كما هو متبع



(I) P = 98.9 (II) 74.1 (III) 49.3 (IV) 63.2

والقيمة الملاحظة [P] لهذه المجموعة هي (71.4) مما يدل علي ان المركب (II) هـو الأكثر استقرارا والموجود .

لزوجة السوائل Viscosity of liquids

لكي نتفهم اللزوجة فلنعتبر أن سائل معين يمر خـلال أنبوبـة معينـة ، وأن السـطح المتصل بحائط الأنبوبة في حالة سكون بينما السطح السائلي في مركز الأنبوبة يسير بسرعة فائقة . إذا سطوح السائل المتتالية من السطح للأنبوبة وحتى مركز الأنبوبة تتدرج السرعة تبعا لبعدها عن الجوار . كما في الشكل (9) ولنتخيل بعد ذلك أن هذه السطوح السائلية ما هي إلا عبارة عن أنابيب تأخذ أنصاف أقطار مختلفة وبذلك تختلف الاحتكاكية من حلقة إلى أخرى وأقل احتكاك يوجد عند مركـز الأنبوبـة . ولهـذا تسـمي باللزوجـة . "ويعـرف بالشغل الذي يجب بذله لثبات سريان السائل ".

$$F \alpha - A^* \frac{dv}{dx} \qquad -16$$

$$\text{Or } F = -\eta A \frac{dv}{dx} \qquad -17$$

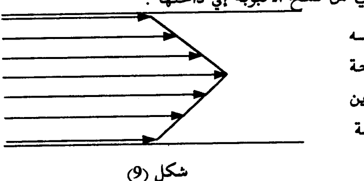
حيث ثابت التناسب (η) يسـمي معـامل اللزوجـة . أو اللزوجـة ووحـدات معـامل اللزوجة كما ورد في المعادلة (17) .

$$\text{Viscosity} = \frac{\text{Force} \times \text{distance}}{\text{Velocity} \times \text{area}}$$

$$= \frac{\text{Newton} \times m}{ms^{-1} \times m^2} = \frac{Kgms^{-2}\ m}{ms^{-1} \times m^2}$$

$$= Kgm^{-1}\ s^{-1}$$

- ملحوظة (إشارة السالب في المعادلة (17) تعني ان سريان السائل يقل كلما تطلعنا إلى الخارج أي من المركز الي سطح الأنبوبة ويتبع بالتالي بالموجب لو كانت الإتجاه بالعكس أي من سطح الأنبوبة إلي داخلها .



شكل (9)

ويعرف معامل اللزوجة بإنه القوة بالنيوتن لكل وحدة مساحة واللازمة لتثبيت الفرق بين سطحين متوازيين من السائل يتحركان بسرعة ثابتة (سم/ث) بمقدار 1 سم .

وتقدر وحدة اللزوجة لسائل بالبواز مقدرة (بالسم جرام ثانية) (CGS Units) .

فلو أن قوة مقدارها واحد داين لازمة لتحريك واحد سطح من سائل خلف سطح ثابت (ساكن) بسرعة مقدارها (سم/ث) . فإن هذا السائل سيتبع المعادلة رقم (17) والتي تعرف بالسائل النيوتيني Newtonion liquids .

والعلاقة بين معامل اللزوجة والحجم السائل الذي يمر خلال أنبوبة دقيقة (شعرية) ذات نصف قطر (r) وطول (L) في الزمن (t) بالثانية تحت ضغط (P) تعطي بالعلاقة بالبوازيلا (Paiseulle) – المعادلة 18 .

$$\eta = \frac{\pi P t r^4}{8 V L} \qquad -18$$

قياس اللزوجة Measurement of Viscosity

الطريقة المباشرة لقياس اللزوجة للسائل باستخدام بوازيلا . وغالبا اللزوجة تعيين بواسطة جهاز أوستفالد . ويسمي بالفسكوميتر (Ostwald's Viscometer) . ومعادلة بوازيلا يمكن ان يحدث فيها تعديل بسيط لمثل هذا الغرض . القوة المشتقة P (الضغط الهيدرواستاتيكي) الموجودة في معادلة بوازيلا بحيث نستبدلها بالقيم (ghd) .

$$\eta = \frac{\pi r^4 g h d t}{8 V L} \qquad -19$$

ولو استخدمنا جهاز واحد ذات إرتفاع ثابت لحجم معلوم أي أن $\eta \alpha dt$ أو $h = A$ حيث (A) ثابت لجهاز اللزوجة . وبكتابة التعبير للسائلين وبالقسمة فإننا نحصل على العلاقة الآتية :

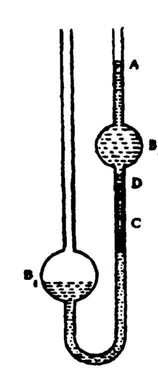


Fig. 10. Ostwald's viscometer

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} \qquad -20$$

$$\eta_1 = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} \eta_2 \qquad -20a$$

ولعمل هذه التجربة إدخال السائل إلى إرتفاع (B_1) ثم يدفع بقوة إلي الإنتفاخ (B_2) أعلى من العلاقة (A) يحسب إنسياب السائل حتى في (B_1) حتي آخر مرور للسائل عند العلامة (d) في الزمن (t) وبمعرفة الثوابت الأخرى d_2, d_1, η_2 يمكن حساب (η_1) للسائل المراد تعيينه .

مثال : اللزوجة المطلقة للماء هي 0.1002×10^{-1} لكيلو جرام $م^{-1}$ ثانية$^{-1}$ عند 20م لجهاز استفالد $3cm^3$ للماء يمر خارجا في 79.5 ثانية بينما حجم من الكلوروفورم يمر خارجا في 30 ثانية. علما بأن كثافة كل من الماء والكلوروفورم 1×10^3 ، 1.49×10^3 Kgm^{-3} علي الترتيب . احسب النسبة واللزوجة المطلقة للكلوروفورم عند نفس الدرجة .

الحل

$t_c = 30.0$ s $\qquad d_c = 1.49 \times 10^3$ kgm^3

$t_w = 79.5$ s $\qquad d_w = 1.00 \times 10^3$ kgm^{-3}

حيث $hw = 0.1002 \times 10^{-1}$ kgm^{-1} s^{-1} فما هي $(\eta_c = ?)$

وبالتعويض في المعادلة (20)

$$\text{Relative viscosity} = \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{1.49\times10^3 \times 30.0}{1\times10^3 \times 79.5} = 0.56226$$

$$\text{absolute viscosity} = 0.56226 \times \eta_w$$

$= 0.56338\ Kgm^{-1}\ s^{-1}$

مقلوب معامل اللزوجة يسمي السيولة $f = \frac{1}{\eta}$ (الحركة المجردة n وهي قسمة اللزوجة

على الكثافة أى $(n = \frac{-\eta}{d}$. (Kinematic viscosity) .

علاقة اللزوجة بالحرارة Viscosity and Temperature

يختلف معامل اللزوجة لسائل مع الحرارة عن تأثير الحرارة على سلوك الغاز. حيث أن معامل اللزوجة للغاز يزداد مع زيادة درجة الحرارة، ولكن بالنسبة للسائل تقل مع إرتفاع درجة الحرارة. جدول (2). معامل اللزوجة لبعض السوائل عند درجات حرارة مختلفة .

Liqiuds	0°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	40°C	50°C
Aniline	12.200	6.450	5.300	4.270	3.640	3.11	2.360	1.860
Benzene	0.900	0.757	0.696	0.647	0.596	0.561	0.492	0.436
Carbon tetrachloride	1.351	1.138	1.040	0.975	0.903	0.848	0.746	0.662
Chloroform	0.699	0.625	0.596	0.563	0.532	0.510	0.464	0.424
Ethanol	1.772	1.466	1.300	1.200	1.078	1.003	0.834	0.702
Methanol	0.808	0.690	0.623	0.592	0.544	0.515	0.449	0.395
Toluene	0.772	0.671	0.623	0.590	0.560	0.525	0.471	0.426
Water	0.178	1.304	1.137	1.002	0.890	0.798	0.654	0.547

واعتماد اللزوجة لسائل على درجة الحرارة يمكن إيجادها بهذه العلاقة الآتية والتي تعرف بمعادلة أندراد (Andrade) .

$$\eta = Ae\ \Delta E / RT$$

$$\log \eta = \frac{\Delta E}{RT} + \log A$$

وبرسم $\log \eta$ مقابل $^1/_T$ ، يلاحظ خط مستقيم، وتختلف من سائل الى سائل آخر من حيث الميل . وبالنسبة للماء فإنها تعطي خط مستقيم ، حيث الرابطة الأيدروجينية وحتى يحدث الكسر فى الرابطة نفسها مع ارتفاع درجة الحرارة شكل (11) .

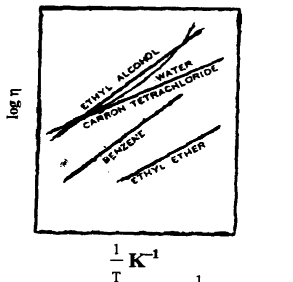


Fig. 11. Plot of log η versus $\frac{1}{T}$ for some liquids.

وبالنسبة لطاقة التنشـيط (ΔE) لإنسياب اللزوجـة يمكـن تعيينـها من هـذه العلاقـة مـن الشـكل بواسطة الميـل للخـط المسـتقيم = $\Delta E/R$ هـذه الطاقة الإنتقالية الـتي يجـب وجودهـا قبـل حـدوث التدفـق. هـذا يعـني ان الجزيئات يجب أن تأخذ طاقـة كافية لدفـع الجزيئـات المحيطـة قبـل أن تـأخذ أى خطـوة فـى عمليـة سـريان السائل .

علاقة اللزوجة والتكوين (التركيب) : Viscosity and Constitution

من الملاحظ أن اللزوجة تعتمد على حجم الجزئ وكذلـك علـى طـول السلسـلة حيـث وجود القوى الداخلية بين الجزيئات ، فالمركبات العضوية (غير قطبية) مثل البـنزين لـه لزوجة منخفضة ، بينما السوائل والتي لها أربطة داخليـة بـين الجزيئـات مثـل الرابطـة الأيدروجينية فى الجليسرين مثلا بالطبع له درجة لزوجة عالية .

علاقات بسيطة موجودة ولكن ليست يقينية بين اللزوجة والتركيب ، مثال واقعى ، كما فى السلسلة المتماثلة ، فإن الزيادة فى اللزوجة بناءًا على زيادة مجموعة $(-CH_2-)$ (مجموعة الميثيلين تقريبا الى حد ما ثابتة . وقد اكتشـف العـالم دونسـتان (Dunstane) علاقة مستخدمة بين اللزوجة وبين مقلوب الحجم المولاري . هذه العلاقة العامة هي :

$$\frac{d}{M} \times \eta \times 10 \times 10^{*} = 40 \text{ to } 60$$

"هذه العلاقة (*) فى وحدات النظام الانجليزي مضروبة فى معامل علاقـة دونسـتان وهي 10^6 ولكن فى النظام الدولي تختصر هذه الى 10 ، وهذه القيمة العددية لا تتغير" .

حيث (M) – الوزن الجزيئي ، d ، η دلالات عادية ولها معنى ، وهذه العلاقـة محققة بالنسبة للسوائل العادية ، وعندما تكون القيمة أكبر من 60 تعتبر هذه السوائل لها صفة تجميعية كما فى حمض الخليط الذي يأخذ وزن جزيئي فى الظـروف العاديـة 120

أى أنه يوجد إثنين جزئ مع بعضهما $(CH_3COOH)_2$. وأن الفرق يمكن ملاحظته من الجدول (3) .

Liquid	State	$\frac{d}{M} \times \eta \times 10$
Acetone	Normal liquid	43
Benzene	Normal liquid	73
Toluene	Normal liquid	56
Glycol	Associated liquid	2750
Glycerol	Associated liquid	116400
Water	Associated liquid	559

هذه العلاقة تعطى معلومات للسائل العادي وللسائل فوق العادي (التجميع) .

مثال : أثبت أن الجليسرين عادي أم غير عادي من المعلومات الآتية اللزوجة عند 20م° هي 8.498×10^{-1} ك جرام م$^{-1}$ ثانية $^{-1}$ ، وكثافته 1.259×10^{3} ك جرام / م^{3} عند نفس الدرجة ، والوزن الجزيئي 92×10^{-3} ك جرام /مول .

الحل

بالتعويض في القانون

$$\frac{1.259 \times 10^{3} \times 8.498 \times 10^{-1}}{92 \times 10^{-3}} \times 10 = 116293.2826$$

يلاحظ أن هذه القيمة أكبر بكثير 40 وحتى 60 وعليه فإن السائل له صفة تجميعية وليس بالسائل العادي .

ولقد أوجد العالم فريند نيوتن ريوكور هذه العلاقة

$$R = \times \frac{M}{d} \times \eta^{\frac{1}{8}}$$

ريوكور (Rheochor) – ربما تشير الى الحجم المولاري للسائل ($\frac{M}{d}$) التي تكون عندها لزوجة السائل مساويا للوحدة عند درجة حرارة معينة .

تطبيقات على قياسات اللزوجة :

قياسات اللزوجة لمحاليل عديدة الجزيئات (بوليمر) يمكن تطويعها لتعيين الوزن الجزيئي للبوليمر . المعادلة التجريبية الخاصة بالعلاقة بين اللزوجة الفعلية والوزن الجزيئي للبوليمر هي :

$$[\eta] = k\,M^{a}$$

حيث[a,k] ثوابت لمحاليل البوليمرات وأن [a] – معامل يعتمد على الذيب. وشكل الجزيئات في المحلول (الجزيئات الملفوفة العشوائية كمثال) في المحلول (random coil molecule) – حيث (a) تساوي 0.5، وبالنسبة للجزيئات التي تأخذ شكل قضيب فإن (a) تساوي 2، وبالنسبة للجزيئات الملفوفة الدائرية فإن (a) تساوي صفر .

ودراسة اللزوجة لها قيمة في دراستها لحل مشاكل عديدة تكنولوجية مثل . كمية الطاقة المطلوبة لتقليب السائل، خلط السوائل، عمل سائل رقيق القوام خلال الأنابيب يعتمد مباشرة على اللزوجة. قياسات اللزوجة تستخدم أيضا في بعض الأحيان في تمييز وضبط الوزن الجزيئي للبوليمر، لأن الصفات الميكانيكية للمنتج النهائي يعتمد على الوزن الجزيئي .

جهاز قياس الانكسار (الانعكاسي) **Refractometer**

معامل الانكسار (مؤشر) : **Refractive index**

عندما يمر شعاع ضوئي أحادي الطول الموجي من خلال هواء إلى وسط آخر مختلف عنه في الكثافة (سائل أو زجاج) فإنه ينفذ أو ينكسر بزاوية إنكسار أقل من زاوية السقوط (incidence). والعلاقة بين هاتين الزاويتين ومعامل الانكسار للوسط يمكن تعيينها بهذه العلاقة .

$$\sin(i) / \sin\ r = N / n$$

حيث ان (n) – معامل الانكسار للوسط الاكثر كثافة (N) – معامل الانكسار الأقل فلو أن الزاوية (i) – 90° فإن المعادلة تختزل إلي

$$\sin r = \frac{n}{N}$$

وتبعا لقانون (snell's law) أن النسبة لجا زاوية السقوط جا إلي زاوية الانكسار ثابتة فى القيمة وتبين السائل والزجاج المستخدم ، بمعنى أن :

$$n = \sin i / \sin r$$

حيث أن n – معامل الانكسار للوسط ، i – زاوية السقوط ، r – زاوية الانكسار والمعادلة طبقا لنظرية الموجة للضوء هي :

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{\text{velocity in air (angle of medium i)}}{\text{velocity in liquid (angle of medium r)}}$$

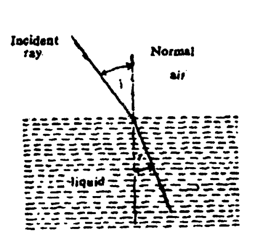


Fig. 12 Refraction of ray

وعندما تزداد زاوية السقوط بالطبع تزداد زاوية الانكسار. وعندما (i) – 90° – زاوية حقيقية (والتي تعرف بزاوية عابرة) فإن r – تصبح قيمة عليا وتعرف بالزاوية الحرجة r_C = critical angle ، وتكون جا 90° = 1 وعليه $r_C = n/N$ ، ولو أن الزاوية (i) أكبر من 90° فإن الشعاع الكلي يحدث له إنكسار .

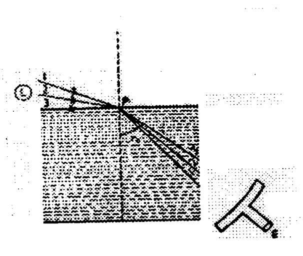


Fig. 13. The principle of critical angle

فلو أن منبع بسيط من الضوء (L) موضوع على سطح لوسطين كما فى الشكل (13) . ويرى الضوء من خلال عدسة (E) – حيث تدور حول النقطة(p) – سوف يري مستوى خط الضوء من النقطة 1، 2 والشعاع الحرج(3) سيكون على حافة حادة ومنطقة مظلمة سوف ترى " كل شغل أجهزة قياس الانكسار على أساس الزاوية الحرجة لقياس معامل الانكسار " .

قياس معامل الانكسار : Measurement of Refractive Index

أجهزة قياس الإنكسار لكل من آبي وبول فريش ، معظمها تستخدم لقياس معامل الأنكسار للسوائل . كلا منهما استخدما الزاوية الماسية الأساسية .

1 – جهاز آبي لقياس الانكسار : Abbe's Refractometer

شكل (14) يتكون هذا الجهاز من مرآه (M) منشور – P_1 ، P_2 ، منظار تليسكوب – T وعدسة للعين – E ، منبع للضوء – L . وكما هو موضوع من الشكل يسقط الضوء على عاكسة (مرآه) مضبوطة على منشور P_1 أسفل ضلوع أسطح المنشور الثلاثة (P_1) (تضئ) تنشر الضوء فى جميع الاتجاهات والمنشور(P_2) (تعكس). أخيرا يهذب هذا

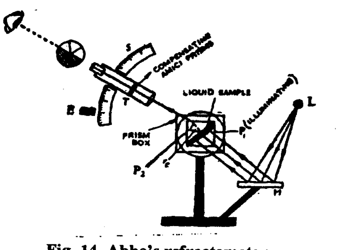


Fig. 14. Abbe's refractometer

الضوء أو يصقله (أو يجمعه) . كمية صغيرة من هذا الضوء توضع بين المنشور 1 ، والمنشور 2 . وسيعمل الشعاع زاوية اكبر من زاوية الماس للسقوط مع المنشور P_2 ، الذى كلية ينكسر . وعندما نرى بواسطة التليسكوب فإن المنظر يظهر على قسمين أحدهما شفاف (أو ملون) والآخر مظلم (معتم) . حيث تعمل الحزم الضوئية زاوية حادة الإطار تبعا للأشعة التي تمر خلال المنشور (P_2) على زاوية مماس للسقوط ، والتي تدخل التليسكوب بزاوية حرجة r_c .

مقياس بول فريش : Pulfirch Refractometer

الجزء الأساسي فى هذا الجهاز الزاوية القائمة للعدسة الزجاجية والمشار إليها بالرموز (ABC) مع الخلية الصغيرة الزجاجية المثبتة على قمة العدسة . حيث تحدث زاوية الانكسار للعدسة أكبر من زاوية إنكسار السائل (ومعلومة للعدسة) . ثم يعين معامل

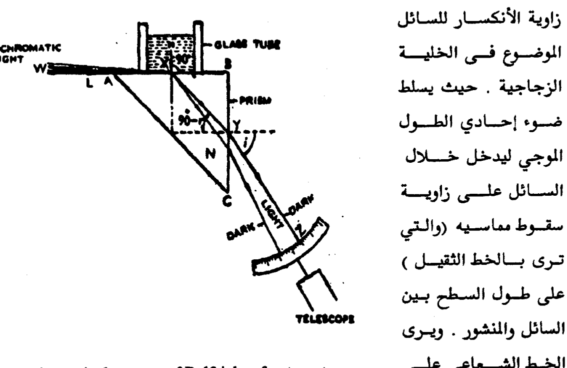


Fig. 15. The optical system of Pulfrich refractometer.

زاوية الأنكسار للسائل الموضوع فى الخلية الزجاجية . حيث يسلط ضوء إحادي الطول الموجي ليدخل خلال السائل على زاوية سقوط مماسيه (والتي ترى بالخط الثقيل) على طول السطح بين السائل والمنشور . ويرى الخط الشعاعي على طول (wxyz) بواسطة التليسكوب فلو تحرك التليسكوب ليعمل زاوية أقل من (i) فى هذه اللحظة لايدخل ضوء داخله ويلاحظ منطقة مظلمة ، وعندما يتحرك التليسكوب ليعمل أو ليحدث زاوية اكبر من (i) فسوف نلاحظ أو تظهر منطقة مضيئة ، ولهذا يجب التحري أو الأخذ فى الاعتبار عملية التوقيف لهذه الزوايا . وعند زاوية الانسكار = 90°م فإن

$$\text{Sin } r = \frac{n}{N}$$

ومن الملاحظ من المعادلة $\text{Sin } i / \text{Sin } r = \frac{n}{N}$ أن

$$\text{Sin } i / \text{Sin } (90^\circ - r) = N$$

ولكن $\text{Cos } r = (90^\circ - r)$. إذا نحن نحصل على

$$\frac{\text{Sin } i}{\text{Cos } r} = N \qquad (X)$$

وترينا علاقة ثلاثية الحدود أن

$$\text{Sin } r = \sqrt{1 - \text{Cos}^2 r} \qquad (Y)$$

وبالاستبدال فى المعادلة السابقة ليقيمة (Cos r) من المعادلة (X) للمعادلة (Y)

نحصل على

$$\text{Sin r} = \sqrt{1 - \frac{\text{Sin}^2 i}{N^2}}$$

$$\text{Or } N \quad \text{Sin r} = \sqrt{N^2 - \text{Sin}^2 r}$$

حيث

$$n = \sqrt{N^2 - \text{Sin}^2 i}$$

مثل (N Sin r = n)

فلو أن قيمة (N) معامل الانكسار للمنشور والزاوية (i) والتي عندها الضوء يمر من المنشور والذي يعرف بالقيمة (n) . فإنه يمكن حساب معامل الأنكسار للسائل .

العلاقة بين معامل الأنكسار والتكوين (البنية)
Refractive Index and Constitution

اشتق كل من العالم لورنتز Lorentz والعالم لورنز كل على حدة عام 1880 العلاقة بين معامل الانكسار والكثافة لسائل من المغناطيسية الكهربية electromagnatic ونظرية الموجه للضوء على التوالي :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

حيث d – الكثافة ، R – الأنكسار النوعى . وحيث أن معامل الأنكسار للسائل يتغير مع الحرارة والضغط وأيضا مع تغير عدد الجزيئات فى طريق الضوء (التركين) ولكن الانسكار النوعى غالبا لا يعتمد على الحرارة ، الضغط وسطح المادة . وبالنسبة للعمل . حيث يؤخذ الأنكسار المولاري والذى يساوي لحاصل الأنكسار النوعي والوزن الجزيئي .

$$[R_M] = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$$

مثال : معامل الإنكسار للبنزين عند درجة حرارة 20°م . هو 1.5044 ، والكثافة 872 ك جرام/م^3 . علما بأن الوزن الجزيئي للبنزين هو 78×10^{-3} ك جرام/مول . إحسب الانكسار الجزيئي .

الحل

بالتعويض المباشر في المعادلة

$$[R_M] = \frac{[1.5044]^2 - 1}{[1.5044]^2 + 2} \times \frac{78 \times 10^{-3}\ \text{kg mole}^{-1}}{872\ \text{kg m}^{-3}}$$

$$= 2.65 \times 10^{-5}\ \text{m}^3\ \text{mole}^{-1}$$

حيث أن معامل الانكسار ليست له وحدات بناءً على القيم المعطاه من وحدات ($M/_d$) ، حيث (R_M) يعبر عنها بالمتر المكعب لكل مول . وقد اعطيت بعض الوحدات لبعض السوائل الشائعة لكل من معامل الأنكسار ، والأنكسار النوعي ، والأنكسار المولاري عند درجة حرارة 25°م. جدول (4) .

Compound	N_D^{20}	R_D^{20}	$R_{M[D]}^{20}$
Acetone	1.3588	0.2782 x 10^{-3}	1.615 x 10^{-5}
Benzene	1.5010	0.3354	2.618
Carbon tetrachloride	1.4600	0.1724	2.651
Chloroform	1.4455	0.1780	3.125
Ethanol	1.3613	0.2775	1.278
Toluene	1.4969	0.3356	3.092
Water	1.3328	0.2083	0.375

فمن الملاحظ أن الانكسارية ماهي الا صفات اضافية ،ايضا أساسية ، وأن متوسط الفرق للإنكسار المولاري بين سلسلتين رئيسيتين متجانسة للإسترات والكحولات لمجموعة الميثيلين (CH_2) هي 4.606×10^{-5} ، 4.634×10^{-5}

الضوء فوق العادي — Optical abnormality

عندما يحتوي مركب على اكثر من رابطة ثنائية فإن الإنكسار المولاري يعتمد على عدد الأربطة الثنائية ،أيضا على موضع الروابط الثنائية في المركب . ففي المركبات المفتوحة فإن قيم الإنكسار المولاري عمليا يختلف عنه نظريا . ولمثل هذا السلوك يعرف بالضوء فوق العادي أو الخارج عن العادي . وعندما يحتوي مركب على عدة روابط ثنائية في سلسلة مفتوحة تبادلية فإن قيم الإنكسار المولاري لهذا المركب وجد أكبر من القيم المحسوبة من الوزن الذري . هذه الظاهرة الخارجة عن القياسية تعرف بالضوء فوق

العادي أو تعرف بالبصرية غير السوية Optical Exaltation (O.E) . كذلك أيضا المجموعات الكربونية المتبادلة مع الرابطة الثنائية تعطي نفس السلوك غير العادي ولكن عندما تكون الرابطة الثنائية ليست في حالة تبادلية لا يوجد مثل هذه الظاهرة كما في diallyl . انظر الجدول (5)

Compound	Formula	Obs. $[R_M]$	Calc. (R_M)	O.E units
Isodially	CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3	3.004 x 10^{-5}	2.889 x 10^{-5}	+ 0.175 x 10^{-5}
Hexatriene	CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2	3.058	2.852	+ 0.206
Phorone	$(CH_3)_2$C=CH-C(=O)-CH=C$(CH_3)_2$	4.539	4.273	+ 0.266
Diallyl	CH_2=CH-$(CH_2)_2$-CH= CH_2	2.877	2.889	- 0.012

كما أن الرابطة الثنائية التبادلية الموجودة فى حلقة مغلقة مثل البنزين لا تعطي الى حد ما قيما في الانكسار المولاري الملحوظة عن المحسوبة ، كما هو مقيد في القيمة المعملية الآتية 2.618×10^{-5} بينما الحسابية 6.630×10^{-5} . ولكن المركبات التي مثل الاستايرين ، الأسيتوفينون (a,b) يلاحظ قراءات فى الإنكسار المولاري غير سوية ، (فوق العادي) وأيضا الانثراسين والنفثالين ، والمركبات عديدة الأنوية .

CH = CH_2 C(=O) – CH_3

[a]   [b]

النشاط الضوئي Optical activity

عندما يمرر ضوء خلال منشور نيكول (Nicol) أو مادة مستقطبة فإن الشعاع الناشئ (الظاهر للعين) يسقط مستويا . حيث يعنى أن الاهتزازات الكهرومغناطيسية حزمت الى سطح واحد . ولو أن هذا السطح للضوء المستقطب ترك أو عرض على منشور آخر من مناشير نيكول بنفس محور الضوء موازي للأول ، فإن الضوء المستقطب سيمر خلاله ويلاحظ وجود وهج . ولكن لو أن المنشور الثاني موضوع على زاوية 90° فإن الضوء المستقطب المسطح سوف يحدث له انحصار .

ومن المعروف أن بعض السوائل ، الأصلاب ، المحاليل لديها المقدرة لتحوير سطح الضوء المستقطب (تدوره) . فلو أدخلنا أحد هذه المحاليل بين منشورين متعامدين (منشور نيكول) سوف يرى الضوء المنبثق . ولهذا فإن مثل هذه المحاليل تعرف بالمحاليل المحورة (تعرف بالمحاليل ذات النشاطية الضوئي) ، وأن الصفة ذاتها تعرف بالنشاط الضوئي . ولو أن الانحراف الذى تم فى الخارج ينحرف ناحية اليمين أو اليسار والتي بإتجاه عقرب الساعة أو عكس اتجاه عقرب الساعة تعرف (dextro-rotatory) أو(laevo-rotatory).

وزاوية الانحراف أو الدوران تعتمد على عدة أمور :

1 – طبيعة المادة

2 – طول العمود الذي يمر من خلاله الضوء (الأنوبة التي تحتوى على المحلول) .

3 – درجة الحرارة .

4 – الطول الموجي المستخدم (حيث أن الطول الموجي الطويل له أقل زاوية انحراف) .

5 – عدد الجزيئات (التركيز ، الوزن الجزيئي) طول السلسلة ..... الخ).

كل هذه الأمور يجب أن تكون ثابتة ، والناتج من هذه العملية كلها تعرف بالدوران النوعي $[\alpha]$ والتي تعين درجة نقاء المادة

$$[\alpha]_{\lambda}^{t} = \frac{\alpha}{\ell d}$$

حيث t – درجة الحرارة ، λ – الطول الموجي ، α – زاوية الدوران ، ℓ – طول عمود السائل بالمتر ، d – الكثافة .

وللحل سيكون التعبير هو

$$[\alpha]_{\lambda}^{t} = \frac{\alpha}{\ell d g} = \frac{\alpha}{\ell c}$$

حيث c – التركيز للمادة النشطة ويعبر عنه ك جرام /م^3 ، g – عدد الكيلو جرامات للمادة النشطة لكل واحد ك جرام محلول .

مثال : إذا كانت زاوية الانحراف لمادة كهربوهيدراتية (لاكتوز) هي 55.4×10^{-2}م^2/ك جرام . فما هو التركيز الذى يعطي زاوية مقدارها $3.62°$ فى انبوبة طولها 0.2 متر عند $20°$ م . باستخدام لمبة صديومية .

الحل

وللحل سيكون التعبير هو

$$[\alpha]_\lambda^t = \frac{\alpha}{\ell c}$$

بالتعويض

$$55.4 \times 10^{-2} = \frac{3.62}{0.2 \times C}$$

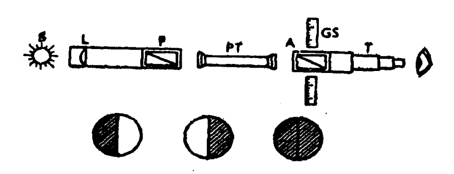
$$C = 32.67 \text{ kg m}^{-3}$$

قياس النشاط الضوئي Measurment of Optical activity

الأجهزة المستخدمة لقياس زاوية الدوران للمواد النشطة ضوئيا تعرف بالبولاريميتر (Polarimeter) .

البولاريميتر Polarimeter

عملية توزيع الأجزاء التي يتكون منها الجهاز والمبينة فى الشكل (16) التخطيطي . ضوء من منبع (S) أحادي الطول الموجي يمر خلال عدسة (L) .



شكل (16)

كما هو مبين فى الشكل حيث أشعة الضوء موازية للعدسة (L) ثم تمر خلال المحلل (المستقطب) P . وأنبوبة البولاريميتر (PT) وحتي المحلل (A) (Analyser) . ويرى المجال بواسطة التليسكوب T . يدور المحلل حتي يعتم الضوء كاملا . ثم يقرأ بواسطة التدريج (GS) . ثم تملا الأنبوبة (PT) بالمحلول ثم تدخل فى الجهاز ثم ينظر من خلال التليسكوب مرة اخرى . فيرى المجال اللامع . مما يدل على ان السائل له نشاط ضوئي . ثم يدور الجهاز مرة اخري حتي يعتم المجال كاملا. ثم يقرأ الجهاز مرة اخري إذا كان ناحية اليمين أو ناحية اليسار . وعليه تعرف الزاوية للسائل .

علاقة النشاط الضوئي والتركيب Optical activity and Constitution

توجد علاقة بين النشاط الضوئي والتركيب الذري فى الفراغ للجزئ . والاستبدال فمثلا ، ذرات الكربون ، السيليكون ، النتروجين ، الفسفور والكبريت ، المركبات غير العضوية ذات الرابطة التناسقية ، المركبات التي لها نشاط ضوئي يجب ان تأخذ أحد الأشكال التماثلية الآتية :

1 – الذرات غير متماثلة الذرات . كما فى شكل (17)

2 – جزيئات غير متماثلة بناءا على المركز او السطح المتماثل . مثل مركبات الالين ، اسبايرين داي فينايل.

Fig. 17. Mirror image of amyl alcohol.

Fig. 18. (a, b & c) Allens spiranes and biphenyls

بعض المركبات والتي تحتوي على عناصر غير متماثلة أيضا توجد على شكلين أحدهما يعطي دوران ناحية اليمين والآخر يعطي دوران ناحية اليسار بنفس الدرجة . الشكل الثالث يتكون من مخلوط من الاشكال الأول مكافئ فى الكميات ، وليس له نشاط فى الآخر بمعنى يعطل أحدهما على الاخر فى عملية الدوران ويسمي بالمخلوط الراسيمي (racemic mixture) . هذا المخلوط يمكن فصله الي النوعين الأولين . والشكل الرابع

وهو ما يعرف (ميزو) . وهو ما يعرف أيضا بالتوازن الداخلي (يوجد تشابه بين الجزيئات لو قسم الجزئ الى نصفين كل منهما يشبه الآخر ولكن فى النهاية ليس له نشاط ضوئي .

```
      COOH                 HOOC                     COOH
       |                    |                        |
HO -  C*- H          H - *C - OH           H -    C*- OH
       |                    |              ──────►▬▬▬▬
H -   C*- OH         HO -*C - H                   |
       |                    |                   H-C*- OH
      COOH                 HOOC                    |
                                                  COOH
 - (Laevo)           + (Dextro)                  (meso)
    (a)                 (b)        plane of        (c)
                                   symmetry
```

شكل (19) [Tartaric acid]

بعض المركبات العضوية الأخرى لها صفة النشاط الضوئي :

مثال حمض اللاكتيك CH_3-CHOH-COOH وله دوران نوعي $\pm 3.82 \times 10^{-2} \pm$

وحمض الماندليك C_6H_5-CH OH-COOH وقيمة مقدارها $\pm 157 \times 10^{-2}$

الاميل الكحـــول C_2H_5*CHCH$_3$ CH$_2$OH وقيمة قدرها $\pm 59 \times 10^{-2}$

كذلك بعض المركبات غير العضوية والتي تحتوي على عنصر النتروجين ، الفوسـفور الكبريت ، السيليكون على هذا الشكل .

$R R_1 R_2 R_3 \; N^+ - X^-$	(quaternaryamm salt.) (nitronium salts)
$R R_1 R_2 R_3 \; P^+ - X^-$	(phosphonium salt.)
$R R_1$ S O	(Sulphoxides
$R R_1 R_2$ SiH	(trialkyl silanes)

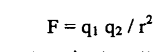
هناك بعض المركبات غير العضويـة لهـا أيضـا نشـاط ضوئـي ، مثـل الكوارتـز فـوق كلورات البوتاسيوم ، فوق أيودات الصوديوم ..... وهكذا ... هذه المركبات يمكن أن تفقد هذه الخاصية بمجرد ذوبانها فى المذيبات ، ولكن المركبات العضوية لها خاصية ان تعيد نشاطها مرة اخري فى المحاليل او فى الحالة الغازية وهذا يرجع الى نوعية التركيب لها.

ثابت العزل الكهربي ، عزم الاقطاب Dielectric constant and Dipolemoment

ثابت العزل الكهربي للمادة يعتبر من الصفات المهمة للمحاليل ، حيث تبين شـكل التركيب للجزئ . وطبقا لقانون كولومب : الشحنة (F) بين نقطتين (قطبين) (q_1), (q_2) لمسافة ثابتة (r) فى وسط له ثـابت عـزل (∈) يعطـي بـهذه العلاقـة : كمـا أن الشكل يبين إيجاد قانون كولومب .

$$F = q_1 q_2 / \in r^2$$

ولكن تخـتزل هـذه العلاقـة عندمـا تكون فى الفراغ



$$F = q_1 q_2 / r^2$$

Fig. 20. Definition Coulomb's law

حيث (∈) -- ثابت العـزل تسـاوي الوحـــدة.

وثابت العزل (∈) للمواد المختلفة تؤثر على قيمـة F لدرجات مختلفة . فلو أن (∈) اكبر من الوحدة فإن الجزيئات الداخلية للوسط تقلل القوة بين الجسيمات المشحونة الى قيمة أقل منـها فـى الفـراغ . وإذا علـم بأن ثبـات العـزل للمـاء تقريبـا (80) عنـد درجـات حرارة الغرفة . إذا هذه تخـتزل قيمـة (F) الموجـودة فى الفراغ بقيمة مقدارها $(^1/_{80})$ ، وبالنسبة للبنزين (2) فيكون التأثير صغـير جـدا . جـدول (6) بعـض قيم العـزل الكـهربي لبعـض المـواد الشـائعة : عنـد درجة 25° م .

جدول (6)

Compounds	∈
Acetone	21.2
Benzene	2.28
CCl_4	2.24
Chloroform	4.80
Diethylether	4.30
Ethanol	24.3
Haexane	1.90
Nitrobenzene	34.8
water	78.5

يلاحظ من هذا الجدول أن المواد غير القطبية مثل البنزين ، رابـع كلوريـد الكربـون لهـا ثـابت عـزل كـهربي ضعيـف بينمـا المركبـات الأخـرى القطبيـة مثـل الأسـيتون، النتروبنزين، الماء بالطبع لها قيم عالية وهذا يرجع الى شكل التركيب الذري للجـزئ فـى الفراغ .

ويقدر ثابت العزل الكهربي بأخذ إناء فارغ والآخر به السائل المراد تعيين القيمة له.
وهي عبارة عن السعة . وبقيمة سعة الوسط على سعة الفراغ للإنائين ليعطي العلاقة

$$\in = C_{med} / C_{vac.}$$

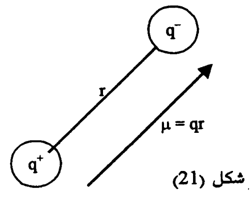
ولكن ليس من المناسب حساب قيمة الاناء وهو فارغ ، ولكن يؤخذ سائل معلوم ثابت العزل الكهربي له وليكن البنزين مثلا مع حساب السعات للجهازين (C_2, C_1) وبالقسمة

$$\frac{\in_1}{\in_2} = \frac{C_1}{C_2}$$

وحيث أن C_2, C_1 يمكن قياسهما بسهولة . بمعلومية السائل القياسي يمكن إيجاد $(\in)$ – للسائل المراد تعيينه .

العزم القطبي Diplole moment

العزم القطبي : هو عبارة عن حاصل الشحنات الكهربية والمسافة بين متوسط مراكز لشحنات متساوية أحدهما موجب والآخر سالب ويرمز لها بالرمز (μ). بمعنى $\mu = qr$ هذا التعريف يوضح أن $(\pm\ q)$. عبارة عن قطبين أحدهما موجب والآخر سالب r – ترمز المسافة بين هذين القطبين . والعزم القطبي عبارة عن قيمة متجه والتي يمكن تمثيلها بسهم من الموجب الى السالب وبطول السهم .



شكل (21)

العزم القطبي يبين شكل الجزئي هل هذا لجزئ قطبي ام غير ذلك . ويساعد في تقدير الجزئي للمادة .

وفي حساب العزم القطبي . تؤخذ المسافة بالسنتيمتر ، الشحنة بالوحدات الكهربية الساكنة . والأقطاب تتكون من الكترونات ووحداتة بالشحنة الموجبة وكل واحد يأخذ وحدة كهربية ساكنة وقيمتها 4.8×10^{-10} وحدة كهربية ساكنة والمسافة بالانجسترون 10^{-8} . وفي هذه الحالة قيمة العزم القطبي هو $4.8 \times 10^{-10} = \times 10^{-18}$ وحدة كهربية ساكنة سم . أو تساوي 4.8 وحدة ديباي . ولكن القياسات الدولية بالكولوم لكل متر . إذا

الشحنة الكهربية تساوي 0.1602×10^{-18} كولوم = 4.8×10^{-10} وحدة كهربية ساكنة والمسافة 10^{-10} متر . ويكون

Dipole moment = $0.1602 \times 10^{-18} \times 10^{-10}$ m

Dipole moment = 16.02×10^{-3} m c* = 4.8 dehyes

جدول (7) بعض ثوابت العزم لبعض المواد بوحدات ديباي

Molecule	U_D	Molecule	u_D
CH_4	0	C_6H_6	0.0
CH_3Cl	1.85	H_2	0.0
CH_3Br	1.45	CO_2	0.0
CH_3I	1.35	CS_2	0.0
$CHCl_3$	1.15	SO_2	1.61
CCl_4	0.0	H_2S	1.10
C_6H_5OH	1.7	H_2O	1.85
C_2H_5OH	1.7	HCl	1.07
C_2H_4	0.0	HBr	0.79
C_2H_6	0.0	NH_3	1.47

إيجاد العزم للأقطاب **Determination of Dipole Moment**

عندما توضع مادة غير قطبية بين لوحين – مكثفات . فإن المسافة الأزاحية بين الشحنة السالبة والنواة الموجبة تعطي ارتفاع الى حث الاستقطاب (P_i) . ولو أن جزئيات المادة لها . عزم ازدواجي قطبي دائم فإنه يوجد إستقطاب موجه (P_o) بالإضافة إلي حث الاستقطاب . تقود عملية الاستقطاب الى عمل الخط للأقطاب الكهربية على طول خطوط القوة بين ألواح المكثفات . وعليه فإن مجموع الاستقطاب (P_m) للغاز والبخار يعطي بهذه المعادلة (معادلة كلاوزيز – موسوتي) .

$$P_m = P_i + P_o = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad \text{(Clausius – Mossotti equation)}$$

وحيث أن (P_i) – الحث الاستقطابي ، (P_o) – استقطاب موجه . كما عينها ديباي وهما :

$$P_i \frac{4}{3} = \pi N \alpha$$

$$P_o = \frac{4}{9} \quad \frac{\pi N \mu^2}{kT}$$

وحيث N – عدد أفوجادرو . وثابت الاستقطاب للجزئ – α ، μ – العزم القطبي الدائم ، k – ثابت بولتزمان ، T ، درجة الحرارة المطلقة . والآن فإن معادلة كلاوزيز – موسوتى يمكن إعادة كتابتها كما يلي :

$$P_m = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{M}{d} \quad \pi N \alpha + . \frac{4}{9} \quad \frac{\pi N \mu^2}{kT}$$

$$= \frac{4}{3} \quad \pi N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

هذه العلاقة تشبة علاقة أو معادلة ديباي :

مثال : ثابت العزل الكهربي لمركب الهكسان الحلقي هي 2.033 ، معامل الأنكسار (D-line) هي 1.427 وكثافته 778.4 ك جرام/م^3 عند درجة حرارة 20°م . علما بأن الوزن الجزيئي 84.16 × 10^{-3} ك جرام . احسب الاستقطاب المولاري باستخدام معادلة كلاوزيز .

الحل

$$P_m = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \; \frac{M}{d}$$

وبالتعويض

$$= \frac{2.033 - 1}{2.033 - 2} \; \frac{84.16 \times 10^{-3}\ \text{kg mole}^{-1}}{778.4\ \text{kg m}^{-3}}$$

$$= 2.769 \times 10^{-5}\ \text{m}^3\ \text{mole}^{-1}$$

وبواسطة العلاقة

$$P_m = [R_m] = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \; \frac{M}{d}$$

$$= \frac{(1.427)^2 - 1}{(2.775)^2 + 2} . \; \frac{84.16 \times 10^{-3}}{7784}$$

$$= 2.775 \times 10^{-5}\ m^3\ mole^{-1}$$

وعليه فإن الفرق بين القيمتين باستخدام المعادلتين يمكن إهماله وإلي حـد مـا تقريبـا متساويين ، مما يدل على أن المركب غير قطبي .

طرق حساب العزم القطبي المزدوج Determination of dipole moment

1 – طريقة علاقة البخار بالحرارة 1 – Vapour-temperature method

من المعلـوم أن الجزيئـات فـي الحالـة الغازيـة تكـون علـى مسـافات بعيدة ولا يوجد حث للتأثـير الكـهربي علـى الجزيئـات المتلامسـة ولهـذا فـإن (μ) ، (α) يمكن اعتبارهما ثوابت .

فمن الممكن تقيـــيم كل مـــن (μ) ،(α) باستخـــدام المعـــادلة $\frac{4}{3}\pi N(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT})$.

P_m

Slope = $\frac{4\pi N\mu^2}{9kT}$

$\frac{4}{3}\pi N\alpha$

$\frac{1}{T}$

شكل (22)

وبرسم العلاقة كما فى الشكل (22) (P_m) مقابل $\frac{1}{T}$. يعطي خط مستقيم زاوية ميل قدرها $\frac{4}{9}\frac{\pi N\mu^2}{k}$. يقابله جزء مقطوع قيمته $4/3\ \pi N\alpha$. إذا

$$\mu = \sqrt{\frac{9kS}{4\pi N_A}}$$

حيث S – زاوية الميل وبالتعويض عن ثابت بولتزمـان 1.38×10^{-16} ارج مـول$^{-1}$ درجة$^{-1}$ ، π ، N نحصل على :

$$\mu = 0.0128 \times 10^{-18}\sqrt{S}\ \text{(slope) esu.cm}$$
$$= 0.0128\sqrt{S}\ \text{D (debye)}.$$

2-Refraction method **2 – طريقة الانكسار**

معادلة كلاوزيز – موسوت

$$P_m = P_i + P_o = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}\ \frac{M}{d}$$

ومن علاقة ديباي

$$P_o = \frac{4}{9}\ \frac{\pi N}{kT}\ \mu^2$$

$$P_m = P_i + \frac{4}{9}\ \frac{\pi N}{kT}\ \mu^2$$

$$\text{Or} \quad u^2 = P_m - P_i\ {}^9/_4\ {}^{kT}/_{\pi N}$$

$$u = 0.0128\ \sqrt{(P_m - P_i)T}\ \text{dehye}$$

فلو عينت (P_m) معادلة $P_m = P_i + P_o = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}\ \frac{M}{d}$ عند أى درجة حرارة، (P_i) من معامل الانكسار باستخدام أشعة تحت الحمراء وبتطبيق المعادلة $= [R_M]$

$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\ \frac{M}{d} = \frac{4}{3}\ \pi N \alpha = P_i$ يمكن حساب (μ) باستخدام المعادلة المشتقة .

مثال : عزم الازدواجي القطبي لمركب HF هو 6.3422×10^{-30} م كولوم . المسافة بين الشحنات 6.3422×10^{-10}م . احسب مقياس الرابطة الأيونية $(H - F)$.

الحل

$$\mu_{ionic} = (0.1602 \times 10^{-18}C)\ (0.917 \times 10^{-10}m) = 14.96 \times 10^{-30}\ mC$$

$$\text{percentage ionic character} = \frac{Uobs}{\mu_{ionic}} = \frac{6.3422 \times 10^{-30}}{14.69 \times 10^{-30}} \times 100 = 43.17\ \%$$

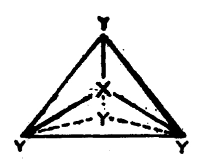
3 – التحقيق عن المركبات العضوية التي لها أربطة زوايا والتركيب الجزيئي :

توجد بعض المركبات العضوية هنا التي تفسر القياسات التطبيقية للعزم القطبي . فمثلا ثاني اكسيد الكربون يعتبر العزم صفر بالرغم من أن الاكسوجين والكربون مختلفا فى السالبية الكهربية. وهذا يرجع الى الجزيئات التماثلية الخطية المتواجدة والذي يرجع الى

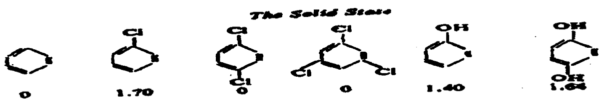
الرابطة (C = O) والتي تلاشى بعضها بواسطة الاضافية الاتجاهية ، ولكن بالنسبة للماء، كبرتيد ، وثاني اكسيد الكبريت يوجد إختلاف فى العزم بناءا على أن هذه المواد فى تركيبها لها زاوية .

	O = C = O	H — S — H	H — O — H	O = C = O
	180°	92°	104.3	120°
U (D)	0	1.85	1.10	1.61

كما أن المركبات مثل رابع كلوريد الكربون، الميثان العزم القطبي صفر ، مع العلم بأن هذه المركبات ليست خطية الجزئ أو التركيب ، وأن هذه المركبات رباعية الشكل (السطح) ، وهذا يعني بأن العزم يلاشي بعضه البعض بواسطة هذه الأربطة شكل 23 . كما أن البنزين ومشتقاته شكل (24) تلاحظ أنه بارا ثنائي كلورو بنزين P-dichloro benzene ، trichloro-benzene – العزم صفر ، حيث أن عزم الرابطة C – Cl موجه الى سطح حلقة البنزين ، ولهذا فإن زاوية التوجيه مساوية صفر . بينما عزم المركب بارا ثنائي هيدروكسي بنزين P-dihydroxy benzene عكس ماسبق ، حيث تشير الرابطة الهيدروكسيلية ليست على المستوي للحلقة . ولكن موجه الى قيمة زاوية ، مما يؤكد وجود عزم .



Dipole moments and configurs tions of CH_2 and CCl_4.



Dipole moment of benzene and its derivatives

4 – إستخدام هذه الدراسة لتحقيق تجسيم المركبات المماثلة الجزيئات :

4. For stereoisomerism in organic chemestry

عملية البحث فى هذا الموضوع وهو دراسة العزم القطبي أكد لنا أن المركبات للأشكال المقابلة أو التي لها تماثلية فى التركيب الجزيئي والتي لها إتجاه واحد فى التركيب البنية تعطي زاوية وعزم قطبي وهذه المركبات التي يعني بها (Cis-form) ، بينما المركبات الأخري غير متماثلة التركيب الجزيئي لها ويعني بها (Trans-form) لا تعطي عزم قطبي . أى صفر . شكل (25) . يدل على ان المركب (a) Cis-from له قيمة (1.9) ، بينما الآخر (trans-from) له قيمة صفر .

```
            H – C – Cl              H – C – Cl
                ||                      ||
            H – C – Cl              Cl – C – H
            Cis-form                Trans form
u (D)       a – 1.9                   b = 0
```

Dipole moment of dichlore ethylene

Fig (25)

أسئلة على باب السوائل

1 – ما المقصود بمعامل اللزوجة ، عين وحدات اللزوجة بوحدات (SI) (CGS) عندما تكون $\eta = \frac{p\pi r^4 t}{8VL}$. ثم اوصف طريقة لقياس اللزوجة لسائل .

2 – ماذا تفهمه من معامل اللزوجة لسائل ؟ ، بين كيف يمكن قياس لزوجة سائل باستخدام فيسكوميتر اوستفالد .

3 – عرف التوتر السطحي ، اشرح بالتفصيل تجربة طريقة ارتفاع السائل فى الأنبوبة أو طريقة التنقيط لقياس التوتر السطحي .

4 – اشرح الطرق الخاص لقياس الضغط البخاري لسائل .

5 – عرف العبارات الاتية :

أ – التوتر السطحي ب – اللزوجة جـ– الضغط البخاري مع التوضيح علاقة الحرارة بالضغط مستعينا بالرسم إذا لزم الأمر لبعض الأمثلة .

6 – ماذا يقصد بمعامل الإنكسار : كيف يستخدم جهاز آبي للإنكسار لقياس إنكسار سائل وما هي الأجزاء الأساسية فى جهاز آبى ؟

7 – ماذا تفهم من معامل الإنكسار لمادة ، وما هو الأساس لمقياس بول فريش للإنكسار .

8 – بين كيف يمكن بالضبط تعيين معامل الإنكسار الجزيئي لسائل ، ماهو تأثير الضغط على نقطة الغليان لسائل . أوصف طريقة رامساى ويونج.

9 – ماهو النشاط الضوئي فى مفهومك لمادة ؟ ، بين كيفية قياسه ، وماهي أهمية قياساته فى الكيمياء .

10– العزم القطبي الازدواجي لمركب فلوريد الأيدوجين 5.8415×10^{-30}م كولوم . وطول الرباط 1.275×10^{-10}م ، وقيمة الشحنة 1.275×10^{-18} كولوم لكل شحنة احسب النسبة المئوية الأيونية للرباط $(H - F)$.

11– ماهو العزم الأزدواجي القطبي ؟ كيف يعين عمليا ؟ . اشرح باستخدام قياسات العزم القطبي فى إيجاد تركيبة المواد العضوية وغير العضوية .

12– معامل الإنكسار لرابع كلوريد الميثان هو 1.4573 ، وكثافته 1.525 جرام/سم3 عند 20°م . إذا علم أن الوزن الجزيئي هو 153.84 جرام/مول . احسب معامل الإنكسار المولاري .

13– قيمة $[\alpha]_D^{20}$ لمركب كربوهيدرات (لاكتون) هو 55.4×10^{-2}م^2 /ك جرام$^{-1}$ ماهو التركيز للمادة ليعطي دوران 7.24°م فى انبوبة طولها 0.2 متر عند 20°م باستخدام لمبة بخار صوديوم .

14– كثافة حمض الخليك هي 1.046 جرام/سم^3 . معامل الإنكسار هو 1.3715 عند 20°م . والوزن الجزيئي 60.05 . احسب الانكسار المولاري .

15– أعطيت هذه العلاقة :

$$P_{Cm^3\,mole^{-1}} = \frac{M}{d}\,\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4}{3}\,\pi N\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right)$$

حيث بالنسبة لمركب CH_3Cl (غاز كانت P = 90سم^3 مول$^{-1}$ عند $\frac{1}{T}$ تساوي 0.004 ، والجزء المقطوع 50 سم^3 مول$^{-1}$ حتي $\frac{1}{T}$ = صفر .

أ – احسب μ , α

ب – احسب ثابت العزل عند 500 فهرنهيت وضغط جو 20.

الباب الرابع

الحالة الغازية

The Gaseous State

تتميز الغازات بالسلوك المتشابه وعدم وجود شكل أو حجم معين لها . ومن صفاتها أيضا صغر كثافتها ولزوجتها مما يؤدي إلي سهولة انتشارها وقدرتها علي ملء الفراغ أو الوعاء الحاوي مما يجعل جزيئاتها حرة الحركة . كما أن قوة التجاذب بين الجزيئات تكاد لا تذكر أو مهملة . كما أنه يمكن لجميع الغازات أن تمتزج بعضها البعض امتزاجا تاما بدون حدود وتكون مخاليط متجانسة .

وفي هذا الباب سوف نتناول في دراستنا السلوك الملاحظ للغازات وقد يلزم في دراستنا إدخال تعريف (الغاز المثالي) وهو ذلك الغاز الذي يمكن وصف خواصه بالضبط عن طريق قوانين خاصة (بتأثير الحرارة والضغط والحجم) وهذه القوانين تعرف بقوانين الغاز المثالي وبالنسبة لتأثير المتغيرات الثلاث (الضغط ، الحرارة ، الحجم) ، فإنه يجب أبقاء أحدهما ثابتا حتى يمكن استنباط تأثير الثاني على الثالث . وفيما يلي وصف القوانين التي تشرح سلوك الغاز .

1 – قانون بويل (1662) — 1 – Boly's law (1662)

ينص هذا القانون علي "أنه عند درجة حرارة ثابتة ، يتناسب حجم مقدار معين من غاز مع ضغطه تناسبا عكسيا " . ويمكن التعبير عنه رياضيا كما يلي :

$$V \propto \frac{1}{P}, \text{ if T is held constant}$$

$$\text{Or } VP = \text{constant } (K) \qquad -1$$

حيث V حجم الغاز ، P ضغطه ، T درجة الحرارة . وكما هو ملاحظ من الشكل الرياضي للقانون أن حاصل ضرب قيمة حجم الغاز في ضغطه يساوي مقدار ثابت عند درجة حرارة ثابتة . ويمكن تمثيله محصلة قانون بويل بيانيا كما في الشكل (1) برسم علاقة بين

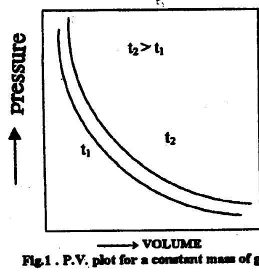


Fig.1 . P.V. plot for a constant mass of gas.

الضغـــط والحجم عند ثبوت درجة الحرارة (عملية ايزوثيرمالية) وبالنسبة لكتلة معينة من غاز عند ضغط (P_1) وحجم (V_1) ابتدائي ثم تحولت من هذه الحالة الي حالة أخـري (P_2) وحجم (V_2) عند ثبوت درجة الحرارة فان :

$$P_1V_1 = P_2V_2 = \text{constant at constant T} \qquad -2$$

يؤكد العلاقة السابقة

2 – قانون شارل (1787)

من الملاحظ أن جميع المواد تتمدد عند تسخينها ويتفاوت مقدار التمدد من مادة لأخرى . وبصفة خاصة فان الغازات تتمدد أكثر من المادة الصلبة أو السائلة . وفي عام 1787م عبر شارل عن تغير حجم الغاز مع تغير درجة الحرارة عند ثبوت الضغط بالقانون التالي:

تزداد كمية معينة من أي غاز أو تنكمش بمقدار ثابت يعادل $\frac{1}{273}$ من درجة الغـاز عند درجة الصفر عند رفع درجة الحرارة او ضغطها بمقدار درجة واحدة مئوية وذلك عند ثبوت الضغط ".

ويمكن برهنة هذا القانون رياضيا على هذه الصورة ، نفترض أن حجم الغاز عند درجة الصفر هي (V_o) وسخن الغاز ، فانه طبقا لقانون شارل .

$$\text{Volume at } (V_1) \text{ at } t_1C^\circ = \left(V_o + \frac{273 + t_1}{273}\right)\text{ml}$$

$$\text{or} \qquad V_1 = V_o\left(\frac{273 + t_1}{273}\right)\text{ml} \qquad -3$$

وبالمثل عند خفض درجة الحرارة فـان حجم الغـاز ينكمش ويكـون سياق القـانون رياضيات كالاتي :

$$\text{Volume at } -273°\text{C} = \left(V_o - \frac{273V_o}{273}\right)\text{ml}$$

$$= (V_1 - V_o) = \text{zero ml.}$$

أي أنه عند $-273°$ K سوف يصبح حجم الغاز مساويا للصفر . وفي مثل هذه الحالة لا يمكن حدوثها لقانون التحويل الكتلي (الكتلة لا يمكن تحطيمها أو تخليقها).

والمقدار $TK = (273 + t)$ حيث t, T هما درجتا الحرارة المطلقة (كيلفن) ودرجة الحرارة علي التدرج المئوي علي التوالي . ودرجة الحرارة المطلقة نرمز لها بالرمز (K) كيفلن .

$$V_2 = Vo\left(\frac{273 + t_2}{273}\right) ml \qquad -4$$

وبقسمة العلاقة (3) علي (4) نحصل علي :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{273 + t_1}{273 + t_2}$$

$$\text{or} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \text{constant} \qquad -5$$

وبذلك يمكن التعبير عن قانون شارل كما يلي "يتناسب حجم مقدار معين من غاز تناسبا طرديا مع درجة حرارته المطلقة عند ثبوت الضغط ".

$$V \propto t \text{ if } P \text{ is kept constant}$$

$$\text{or} \quad \frac{V}{T} = \text{constant}$$

$$V = K_2T \qquad -6$$

القانون العام للغازات (الجمع بين المتغيرات الثلاث في قانون واحد) :

إذا فرض أن لدينا كمية معينة من غاز في حالتها الابتدائية عند درجة T_1 ، وضغط P_1 ، حجم V_1 ثم تغير الي الحالة الثابتة عند P_2, V_2, T_2 فان سياق هذا التغير يمكن أن يحدث علي الخطوات التالية :

أولا : يحدث التغير في الضغط P_1 الي P_2 فينكمش حجم الغز من V_1 الي $\overline{V}$ (عند درجة حرارة T ثابتة) وتبعا لقانون بويل يكون :

$$P_1V_1 = P_2\overline{V} \qquad \therefore \ \overline{V} = \frac{P_1V_1}{P_2}$$

ثانيا: يسخن الغاز من الحالة السابقة V', P_2, T_1 الي الحالة النهائية V_2, T_2, P_2 حيث P_2 تظل ثابتة أي بتغير الحجم من $\overline{V}$ الي V_2 تتغير درجة الحرارة من T_1 الي T_2 عند ضغط ثابت وطبقا لقانون شارل .

$$\frac{\overline{V}_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \text{or} \quad \overline{V} = \frac{V_2T_1}{T_2} \qquad -7$$

وبربط الخطوط الاولي بالثانية نحصل علي :

$$\frac{P_1V_1}{P_2} = \frac{V_2T_1}{T_2}$$

وبتعديل بسيط في المعادل الأخيرة

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \quad \text{or} \quad \frac{PV}{T} = \text{constant} = K` \qquad -8$$

وهذه ما تعرف بتلك العلاقة قانون الغاز (K) ثابت بالنسبة لأي كمية من الغاز

ثابت الغاز The gas constant

من المعادلة $PV = K`T$ تعتمد قيمة الثابت $K`$ علي (I) كمية الغاز (ii) الوحـدات المستخدمة للتعبير عن المتغيرات الثلاث الضغط ، الحجم ، درجة الحرارة . ومن الملاحظ عند ثبوت درجة الحرارة أو الضغط ، فإن أي زيادة في كمية الغاز فبالتالي يتبعه زيـادة في الحجم وبالتالي يتبعه تغير في قيمة الثابت K'.

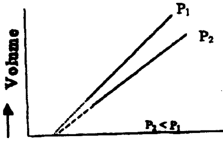


Fig. 2. V. T. Plot for a constant mass of gas.

ومـن الواضـح أن الثـابت ($K`$) يتناسـب طرديـا مباشـرة لعـدد مـولات للغـاز الواحـد في الحجم عند ثبـوت T,P ولكـن لا يعتمـد علـي طبيعة الغاز .

$$K` \propto n \text{ (moles of gas)}$$

$$\text{Or} \quad K` = nR$$

حيث R الثابت العام للغاز ، ومـن الواضـح أن حجـم الغـاز مـاهو الا دالـة خطيـة لدرجة الحرارة المطلقة عند ثبوت الضغـط . كمـا هـو موضـح في الشـكل (2) الـذي يمثـل العلاقة (V) مقابل درجة الحرارة عند ثبوت الضغط . ويوضـح الشـكل حـدوث التغـير في الحجم بتغير درجة الحرارة المطلقة عند ضغطين P_2, P_1 ثابتين وأن $P_2 < P_1$ ولذلك فـإن قيمة K^+ تختلف باختلاف قيمة الضغط . ويلاحظ وجود خط مستقيم لكل قيمة مـن قيـم الضغط ، وكل خط في هذه الحالة يعـرف بالايزوبـار (Isobare) ولكـل منـهما ميـل تقـل قيمته مع انخفاض الضغط .

قانون الحجم الثابت The constant volume law

إذا سخن حجم معين من غاز في إناء مغلق أن الحجم في هذه الحالة لا يتمدد ولكن الجزيئات سوف تتحرك اكثر مما كانت عليه في الحالة السابقة ويزداد التردد وشدة الضربات مع الجدار أو مع جزئ آخر (violent collisions) ويعني ذلك أن الضغط سوف يزداد ويعبر عن تلك (العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة المطلقة عند ثبوت الحجم) وبالتعبير التالي (بالنسبة لكتلة معينة من غاز ، يتناسب ضغطها تناسبا طرديا مع درجة حرارتها المطلقة عند ثبوت الحجم ويعبر عنه رياضيا كما يلي .

$$P \propto T$$

$$P = KT \quad \text{if (V) is constant}$$

$$\text{or} \quad P / T = K \qquad -9$$

حيث K ثابت الغاز بالنسبة لحجم معين منه ويتغير بتغير الحجم عند درجات حرارة مختلفة وعموما يمكن كتابتها علي هذه الصورة :

$$P_1/T_1 = P_2/T_2$$

وبرسم العلاقة بين الضغط مقابل درجة الحرارة المطلقة عند ثبوت الحجم نحصل علي خط مستقيم شكل رقم (3) وكل خط في المنحني (isochore) له ميل معين ويكون الميل أقل عندما يكون الحجم اكبر .

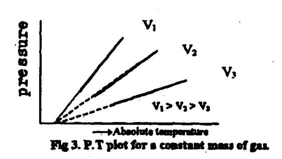


Fig 3. P.T plot for a constant mass of gas.

مثال : عينة من غاز تحتوي علي 360 ml تحت ضغط 0.750 ضغط جو . ماهو حجم العينة عند ضغط 1.00 ضغط جو . مع اعتبار الحرارة ثابتة

الحل

$V_i = 360$ ml $P_i = 0.750$ atm

$V_f = ?$ ml $P_f = 1.00$ atm

$$? \text{ ml} = 360 \text{ ml} \, \frac{0.750}{1.00} = 270 \text{ ml.}$$

وذلك باستخدام القانون $P_f V_f = P_i V_i$

مثال : عينة من غاز حجمها $75.0\ \ell$ عند ضغط جـو (5) ودرجـة الصفـر $0.C°$.
ضغط الغاز الي الحجم النهائي 30.0ℓ فما هو الضغط النهائي .

الحل

$V_i = 75\ \ell \qquad P_i = 5.00.\ atm$

$V_f = 30\ \ell \qquad P_f = ?\ atm$

$$?\ atm = 5.00\ \frac{75\ \ell}{30\ \ell} = 12.5\ atm.$$

مثال : عينة من الغاز حجمها $79.5\ ml$ عند $45°C$. فمـا هـو الحجـم عنـد $0°C$
عند ثبوت الضغط .

الحل

$V_i = 79.5\ ml\ \ell \qquad t = 45°C$

$V_f = ?\ ml \qquad P_f = 0°C$

$$V_f = V_i\ \frac{T_f}{T_i} = 79.5\ \frac{273}{318} = 68.2\ ml$$

مثال : وعاء سعته $10\ ml$ مملوء بغاز عند ضغـط 2 ضغـط جـو عنـد درجـة حـرارة
صفر. فما هي درجة الحرارة التي تجعل الضغط المؤثر داخل الوعاء 2.5 ضغط جو .

الحل

$V_i = 10.0\ \ell \qquad P_i = 2.00.\ atm \qquad T_i = 273\ k$

$V_f = 10.0\ \ell \qquad P_f = 2.5\ \ atm \qquad T_f = \ldots\ k\ ?$

$$?\ °K = 273 \times \frac{2.50}{2.00} = 341\ K$$

مثال : حجـم عينـة مـن الغـاز $462\ ml$ عنـد $35°C$ وضغـط 1.15 ضغـط جـو .
احسب الحجم عند معدل الضغط ودرجة الحرارة (STP) .

الحل

$V_i = 462\ ml \qquad T_i = 308\ k \qquad P_i = 1.15\ atm\ \ k$

$V_f = ?\ ml \qquad T_f = 273\ k \qquad P_f = 1.00\ atm$

$$V_f = V_i\ (P1 / Pf)\ (Tf / Ti) = 462\ ml \left(\frac{1.15\,atm}{1.00\,atm}\right)\left(\frac{273}{308}\right)$$

$$= 471\ m\ \ell$$

إيجاد قيمة الثابت العام للغازات Determination of (R) Gas constant

يعرف R بالثابت العام للغازات نظرا لأنه يأخذ قيمة ثابتة لجميع الغازات ، ويمكن كتابة المعادلة علي هذه الصورة .

$$PV = nRT \quad \text{at } n = 1 \text{ mole} \qquad \textbf{-10}$$

وتعطي المعادلة السابقة العلاقة بين المتغيرات n, T, V, P وتسمي بمعادلة الحالة (Equation of state) وبفرض أن قيم كل المتغيرات معلومة فان الثابت (R) يمكن إيجاده .

$$R = \frac{\text{pressure} \times \text{volume}}{\text{Temperature} \times \text{No. of moles}}$$

وحيث أن الضغط هو القوة علي وحدة المساحات أي

$$P = \text{Force per unit area}$$

$$R = \frac{\text{Force}}{\text{area}} \times \frac{\text{volume}}{\text{Temperature} \times \text{No. of moles}}$$

$$= \frac{\text{Force}}{(\text{length})^2} \times \frac{\text{pressure} \times \text{volume}}{\text{Kelvin} \times \text{No. of moles}}$$

$$= \frac{\text{Energy (work)}}{\text{Kelivn} \times \text{No. of moles}} = \text{Energy } K^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

ويمكن حساب القيمة العددية للثابت (R) من المعادلة PV = nRT بالتعبير عن الضغط بالجو ، ودرجة الصفر المئوي ، والحجم الذي يشغله 1 مول من غاز (n=1) الذى يساوي عدديا 22.4 لتر وبالتالي ، فان القيمة تتغير باستخدام الوحدات للضغط والحجم .

$$R = \frac{1(\text{atm}) \times 22.4 \text{ litre}}{1(\text{mole}) \times 273\text{K}} = \text{Energy } K^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

ومن الجدير بالذكر أن قيمة (R) تتغير بتغير الوحدات المعبرة عن الحجم والضغط ، فإذا عبرنا عن وحدات P بالنيوتن علي المتر المربع والحجم بالمتر^3 فان قيمة الثابت (R) تصبح

$$P = 101300 \text{ N m}^{-2} \qquad n = 1 \text{ mole}$$

$V = 0.0224 \quad (1\ Litre = 10^{-3}\ m^3$

$$\therefore R = \frac{101300\, N\, m^{-2} \times (atm) \times 0.0224\, m^3}{1(mole) \times 273K}$$

$= 8.3143\ N\ m\ K^{-1}\ mole^{-1}$

$= 8.3143\ N\ m\ K^{-1}\ mole^{-1} = 8.314\ J\ K^{-1}\ mole^{-1}$ $(J = Nm)$ حيث

ومن المعلوم أن كل واحد سعر حراري يكافئ شغلا قدره 4.18 جول

$$R = \frac{8.3143}{4.18} = 1.987\ cal\ K^{-1}\ mole^{-1}$$

مثال : $400\ cm^3$ من غاز عند $27°C$ وضغط قدره $95\ KNm^{-2}$ احسب الحجم عند درجة $0°C$ وضغط قدره $101.3\ KNm^{-2}$.

الحل

$P_1 = 95\ K\ N\ m^{-2}$ $\qquad P_2 = 101.3\ KNm^{-2}$

$T_1 = 273 + 27 = 300\ K$ $\qquad T_2 = 273\ K$

$V_1 = 400\ cm^3$ $\qquad V_2 = ?$

بتطبيق القانون :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$\frac{95 \times 400}{300} = \frac{101.3 \times V_2}{273}$$

مثال : ماهو الحجم الذي يشغله 16 جم من الاكسوجين عند $25°C$ وضغط قدره 750 م .

الحل

$P = \frac{750}{760} = 0.986\ atm,\ R = 0.08211\ L.atm\ K^{-1}\ mol^{-1}$

$n = {}^{16}/_{32} = 0.5\ mole$

$T = 273 + 25 = 298\ K$

$$V = \frac{nRT}{R} = \frac{0.5 \times 0.0821 \times 298}{0.986} = 12.4\ Litres$$

مثال : احسب عدد جزيئات الايدروجين الموجودة في 18 لتر من الغاز تحت ضغط 700 mm مع درجة حرارة 27°C .

الحل

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{700/760 \times 18}{0.0821 \times 300} = 0.673 \text{ mole}$$

مثال : احسب الوزن الجزيئي لمركب هيدروكربون حيث يزن 7.53 جم ويشغل حجما قدره 2.31 لتر عند الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة .

الحل

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

Where n = m/M = mass / molecular weight

P = 1 atm V = 2.31 litre

R = 0.0821 litre – atm K^{-1} $mole^{-1}$

T = 273 m = 7.53 g

$$M = \frac{7.53 \times 0.0821 \times 273}{1.0 \times 2.31} = 73 \text{ gm/mole}$$

مثال : عند أي ضغط عندما 0.250 مول من غاز (N_2) يحتل 10 ℓ عند 100° C.

الحل

P = ? atm V = 10.0 ℓ n = 0.250 mol, T = 373 K

من القانون

P = (10.0) = 0.250 mol (0.0821 L.atm) / K.mol (373 K)

P = 0.766 atm

مثال : كم عدد المولات الموجودة لأول اكسيد الكربون في 500 ml من عينة لأول اكسيد الكربون المحتوية عند 50°C وضغط جو 1.50 .

الحلــــ

$$PV = nRT$$

$$(1.5 \times 0.500\ L) = n\ (0.0821\ L.atm/\ K/mol \times 323\ K$$

$$n = 0.0283\ \ mol$$

قانون أفوجادرو **Avogadrow's Law**

"جميع الغازات المثالية التي تشتمل علي نفس العدد من المولات عند ظروف واحـدة من الضغط ودرجة الحـرارة سـوف تشـغل حجوما متسـاوية " وقـد لوحـظ تـجـريبـيا بالنسبة للغازات المثالية التي تتبع قانون بويل وشارل عند الظروف القياسية من T, P أن واحد مول يشغل حجما قدره 22.414 لترا . وان المـول الواحـد مـن الغـاز يحتـوي علـي 6.023×10^{23} جزئ ويعرف هذا الرقم بعدد أفوجادرو ويرمز له بالرمز N_A .

مثال : احسب كتلة الاكسوجين عند الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة .

الحلــــ

$$\text{Mass of oxygen} = \frac{\text{Mol.wt}}{N_A} = \frac{32}{6.02 \times 10^{23}} = 5.31 \times 10^{-23}\ gm$$

مثال : ماهو الحجم المفروض عند 2.0 ضغط جو ودرجة حرارة 27°C من 10.0 g من ثاني اكسيد الكربون .

الحلــــ

$$PV = \frac{g}{M} RT$$

$$(2.0\ atm)\ V = \left(\frac{10}{44\,g/mol}\right) 0.0821\ L.\ atm / K.\ mol \times 300\ K$$

$$V = 2.80\ L$$

مثال : ماهى كثافة غاز النشادر (NH_3) عند 100°C وضغط جو 1.15 .

الحلــــ

من القانون

$$PV = \frac{g}{M} RT$$

او

$$PV/g = \frac{RT}{M} \text{ or } \frac{g}{V} = \frac{PM}{RT}$$

$$\text{الكثافة} \quad g/V = \frac{(1.15\,\text{atm})(17.0\,\text{g/mol})}{(0.0821\,\text{Latm/K.mol})373\,\text{K}}$$

$$= 0.638\ g/\ell$$

قانون دالتون للضغوط الجزيئية Dalton's Law of partial pressures (1801)

" عند خلط غازين أو أكثر في أناء واحد بحيث لا يتفاعلان كيميائيا ، فان كلا منهما سوف يكون له ضغط جزئ ، وينشأ عن الغازين معا ضغط كلي . ويكون الضغط الكلي لتلك الغازات التي لاتتفاعل كيميائيا مع بعضها مساويا لمجموع الضغوط الجزيئية الناشئة عن كل غاز في الخليط لو شغل كل منها الحجم بمفردة ".

أي أن

$$P_{total} = P_1 + P_2 + P_3 \ldots. + P_N$$

حيث P_1, P_2, P_3 الضغط الجزئ للغازات المكونة للخليط ، ولو اعتبرنا اناء حجمه V يحتوي علي مجموعة من غازات لاتتفاعل كيميائيا مع بعضها ، وأن n_1, n_2, n_3 عدد المولات لكل غاز عند درجة حرارة T ، فاذا شغل كل غاز الحجم بمفردة فانه يمكن تحديد الضغط الجزئي لكل غاز من العلاقات التالية :

$$P_1 = n_1\left(\frac{RT}{V}\right) \qquad \text{(a)}$$

$$P_2 = n_2\left(\frac{RT}{V}\right) \qquad \text{(b)}$$

$$P_3 = n_3\left(\frac{RT}{V}\right) \qquad \text{(c)}$$

$$\therefore P_{total} = n_1\left(\frac{RT}{V}\right) + n_2\left(\frac{RT}{V}\right) + n_3\left(\frac{RT}{V}\right)$$

$$= (n_1 + n_2 + n_3)\left(\frac{RT}{V}\right)$$

$$= n_i\left(\frac{RT}{V}\right) \qquad \text{(d)} \qquad \text{-13}$$

وبقسمة كل من المعادلات (a, b, c) علي المعادلة (6) نحصل علي :

$$P_1 = \frac{n_1}{n_i} P_{total}$$

$$P_2 = \frac{n_2}{n_i} P_{total}$$

$$P_3 = \frac{n_3}{n_i} P_{total}$$

وتعرف كل $\frac{n_3}{n_i}$, $\frac{n_2}{n_i}$, $\frac{n_1}{n_i}$,من القيم بالكسر المولي للغاز (mole fraction) ويمكن أن نرمز له بالرمز (X) .

$$P_1 = X_1 P_T , \quad P_2 = X_2 P_T \;\& \quad P_3 = X_3 P_T$$

ونجد من المعادلة الاخيرة ان الضغط الجزئي لأي مكونة غازية في خليط غاز يساوي الكسر المولي لتلك المكونة مضروبا في الضغط الكلي للخليط .

قانون جراهام للانتشار

من المعلوم أن الغازات لها ميل وقدره علي ملء الفراغ والانتشار فيه . فقد لاحظ جراهام (1829) أن هذا الانتشار للغاز لا يعتمد علي الجاذبية ولكن يعتمد علي كثافة الغاز وأن الغازات تنتشر بمعدل يتناسب عكسيا مع الجذر التربيعي لكثافتها . ويمكن التعبير عن ذلك رياضيا كما يلي :

$$r \propto \frac{1}{\sqrt{d}}$$

حيث (r) معدل الانتشار ، (d) كثافة الغاز .

وإذا كان معدل إنتشار غازين مختلفين هما r_1, r_2 وكثافتهما علي التوالي d_1, d_2 فانه يمكن صياغة القانون كما يلي .

$$r_1/r_2 = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$$

وحيث أن الكثافة تتناسب طرديا مع الوزن الجزيئي فان الشكل الأخير للمعادلة يصبح

$$r_1/r_2 = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

حيث M_1, M_2 الوزن الجزيئي لكل غاز علي الترتيب .

مثال : احسب النسبة بين سرعتي انتشار غاز الهيدروجين والاكسوجين ، علما بأن الاوزان الجزيئية هي 2 ، 32 علي الترتيب .

الحل

$$r_1/r_2 = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = \sqrt{16} = 4$$

أى أن معدل سرعة غاز الهيدروجين أكبر من سرعة غاز الاكسوجين بمقدار أربع مرات . وأيضا نجد أن سرعة انتشار غاز معين تتناسب عكسيا مع الزمن اللازم للغاز لكي يقطع مسافة معينة . بمعنى أن الغاز الذي زمن انتشاره أكبر تكون سرعة انتشاره أقل وعلي ذلك يصبح القانون كما يلي :

$$r_1/r_2 = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

حيث t_1, t_2 هما الزمنان اللازمان لانتشار الغازين علي الترتيب أي أن :

$$r_1 \propto \frac{1}{t_1} \qquad r_2 \propto \frac{1}{t_2}$$

ويمكن استخدام قانون جراهام للانتشار في بعض التطبيقات نذكر منها :

1 – فصل مخاليط الغازات عن بعضها ، كما استخدمت في فصل مخاليط النظائر المشعة (يورانيوم 235 ، يورانيوم 238) لتحضير وقود الافران الذرية نظرا لأهمية العنصر الاول وقابليته للانشطار .

2 – تعيين كثافة الغازات ، وأوزانها الجزيئية . وتختلف عملية الانتشار (diffusion) عن عملية الاندفاع ، حيث تدل الاولي علي انتشار غاز مع غاز آخر . والثانية – اندفاع الغاز من خلال فتحة ضيقة (Effusion) .

النظرية الحركية للغازات Kinetic Theory of Gases

نحن الآن بصدد دراسة قوانين الغاز التي تصف السلوك العام للغازات ، ولشرح سلوك الغازات فقد أعلن بيرنولي (1738) النظرية الكيناتيكية والتي تنص علي أن "الغاز يتكون من عدد كبير من الجزيئات في حركة مستمرة في الفراغ ، ويعتبر بيرنولي أول من استنتج أن الضغط الموجود هو ناتج عن ضربات جزيئات الغاز علي جدار الاناء . كما تعتبر تلك النظرية بادرة لكلاوزيس (1857) لإشتقاق المعادلة الحركية كما أنه برهن علي معظم قوانين الغاز من هذه المعادلة .

وفيما بعد اعتبرت هذه النظرية مجالا للدراسة لكل من ماكسويل ، بولتزمان ، فاندرفال .

والفروض الاساسية لهذه النظرية كما يلي :

1 – يتكون الغاز من عدد كبير من جسيمات صغيرة الحجم تعرف بالجزيئات ، والحجم الفعلي للجزيئات يمكن إهماله بالمقارنة بحجم الاناء .

2 – هذه الجزيئات في حركة مستمرة وفي جميع الاتجاهات الممكنة وتسير في خطوط مستقيمة ، ويتغير اتجاه الجزئ عندما يصطدم بجزئ آخر أو بجدار الاناء .

3 – لا توجد قوة تجاذب يمكن ادراكها بين الجزيئات بعضها البعض .

4 – عملية التصادم بين الجزيئات مع بعضها مرنة ، كما أن هذه التصادمات تكسب الغاز نوعا من الطاقة . وتعرف بطاقة الحركة kinetic energy وعلي اى حال عندما يكتسب جزئ من الغاز طاقة حركة ، فان جزيئا آخر من الغاز سوف يفقد كمية من الطاقة مساوية للطاقة المكتسبة للجزئ الاول . كما ينتج عن تصادم الجزيئات علي سطح الاناء ضغط يعرف بالضغط الكلي للغاز .

5 – يتناسب متوسط الطاقة الحركة لكل جزيئات الغاز مع درجة الحرارة المطلقة ، أي أن زيادة درجة الحرارة تؤدي الي زيادة سرعة الجزيئات وبالتالي تؤدي الي زيادة عدد الضربات علي جدار الاناء في الثانية وبالتالي الي زيادة الضغط .

المعادلة الحركية للغازات Kinetic equation of Gases

من الممكن بناء علي الفروض السابقة يمكن إيجاد علاقة تربط بين ضغط الغاز المثالي وكتلة الغاز وسرعة الجزيئات . نفترض أن لدينا مكعب به عدد (n) من الجزيئات ، كتلة كل منها (m) وسرعة (c) . وبالرغم من أن الجزيئات تتحرك عشوائيا في جميع الاتجاهات فأنه يمكن تحليل السرعة (c) للجزيئات في أي لحظة في ثلاث اتجاهات محورية (x, y, z) متعامدة علي بعضها كما هو مبين في الشكل (4) . ولنرمز الي السرعات في الاتجاهات الثلاث بالرموز (u, v, w) : ومتوسط الجذر التربيعي للسرعة $c^2 = u^2 + v^2 + w^2$ root mean square velocity c وإذا تصورنا جزيئا واحدا يصطدم بجدار المكعب (السطح A) في اتجاه المحور (x) وبسرعة قدرها (u) . وبفرض أن عملية الاصطدام مرنه فأن الجزئ سوف يرتد نفس السرعة السابقة مع عكس الاشارة (−u) . وبالتالي فان كمية تحرك الجزئ قبل اصطدامه بالسطح في اتجاه المحور (x) = mu .

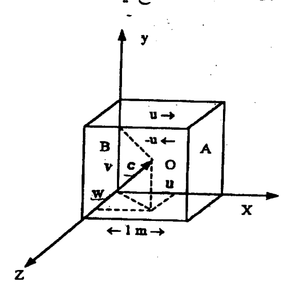


Fig.4: Cubic container illustrating molecular collision in the χ-direction.

وكمية تحركه بعد اصطدام في عكس الإتجاه لنفس المحور (x) = −mu

∴ التغير في كمية التحرك للجزئ في كل اصطدامه علي السطح (A) .

حيث (m) هي كتلة الجزئ ولكي يصطدم بالسطح (A) مرة اخري فإنه سوف يتحرك الى السطح المقابل (B) ثم يعود (أي ذهابا وإيابا) أي أن الجزئ سوف يغطي مسافة قدرها 2 Lm في كل اصطدامه بتغيير آخر للمسار . ولذلك فإن عدد الاصطدامات

علي السطح (A) لكل ثانية سوف تكون $\frac{u}{2L}$ ولهذا سيكون التغير في كمية التحرك لكـل ثانية بالنسبة لجزئ واحد للسطح الواحد في الذهاب .

$$(2\,mu)\left(\frac{u}{2L}\right)=\left(\frac{mu^2}{L}\right)\ Kgms^{-2}$$

وعند الإياب سوف يتعرض السطح (B) المقابل بحيث يصبح التغير في كمية التحرك لكل ثانية لنفس الجزئ هو $\frac{mu^2}{L}$.

وبالتالي فان معدل التغير في كمية التحرك لكل ثانية للجزئ علي السطحين المتقابلين (A, B) علي طول المحور (x) .

$$=\frac{mu^2}{L}+\frac{mu^2}{L}=\frac{2\,mu^2}{L}$$

وبالمثل يمكن حساب التغير في كميـة التحـرك لنفـس الجـزئ في إتجـاه المحوريـن الآخرين (y, z) يساوي .

$$\frac{2\,m\,v^2}{L}\ ,\ \frac{2\,m\,w^2}{L}$$

علي التوالي . ويصبح التغير الكلي في كمية التحرك بالنسبة للأوجه الستة للمكعب هو :-

$$=\frac{2\,m\,u^2}{L}+\frac{2\,m\,v^2}{L}+\frac{2\,m\,w^2}{L}=\frac{2\,m}{L}(u^2+v^2+w^2)$$

وطبقا لقانون نيوتن للحركة فإن معدل التغير في كمية التحـرك يكـون مسـاويا للقوة المؤثرة ، والقوة الناتجة عن ضربات للجزئ واحد هي :

$$=\frac{2\,m\,C^2}{L}\ \text{Newtons.}$$

وأن مجموع القوى الناتجة من عدد (n) من الجزيئات سوف تكون :

$$=\frac{2\,m\,C^2}{L}\ \text{Newtons.}$$

$$=\frac{2\,m}{L}\left(c_1^2+c_2^2+\ldots\ldots\ldots\ldots c_n^2\right)$$

وحيث أن

$$\overline{C}^2=\frac{\left(c_1^2+c_2^2+\ldots\ldots\ldots\ldots c_n^2\right)}{N}$$

حيث $\overline{C}^2$ متوسط مربع سرعات جزيئات الغاز .

والقوة الكلية الناتجة عن عدد n جزئ هي :

$$= \frac{2mn\overline{C}^2}{L}$$

وحيث أن الضغط يعرف بأنه القوة الدافعة على وحدة المساحات

$$P = \frac{F}{A} = \frac{2mn\overline{C}^2}{AL}$$

حيث (P) الضغط ،(A) مساحة الوجه الواحد من المكعب ، وحيث أن مساحة أوجه المكعب الست هي :

$$\therefore P = \frac{2mn\overline{C}^2}{6L^2 \times L} = \frac{1}{3}\frac{mn\overline{C}^2}{L^3}$$

وحيث أن $V = (L^3)$ وبالاستدلال في المعادلة السابقة :

$$P = \frac{1}{3}\frac{mn\overline{C}^2}{V}$$

or

$$PV = \frac{1}{3}mn\overline{C}^2$$

وتعرف هذه المعادلة بالمعادلة الحركية للغازات المثالية . ومن الواضح أن حاصل ضرب (PV) يساوي ثلث $\frac{1}{3}$ (كتلة الجزيئات مضروبة في متوسط مربع السرعة لجزيئات الغاز).

اشتقاق قوانين الغاز المثالي من المعادلة الحركية

Derivation of the idesl gas laws from the kinetic equation

طبقا للنظرية الحركية تتناسب الطاقة الحركية للجزيئات طرديا مع درجة الحرارة المطلقة للغاز أي أن :

$$\frac{1}{2}mn\overline{C}^2 \propto T$$

$$\text{or } \frac{1}{2} m n \overline{C}^2 = K'T$$

حيث 'K ثابت التناسب proportionality constant بضرب المعادلة الحركية في (2) والقسمة علي (2) نجد أن :

$$PV = \frac{2}{3} (\frac{1}{2} m n \overline{C}^2)$$

أي ان

$$PV = \frac{2}{3} K'T$$

وعند ثبوت درجة الحرارة

$$PV = \text{constant}$$

وهو ما يعرف بقانون بويل .

2 – قانون شارل

$$PV = \frac{2}{3} K'T$$

$$\text{or} \quad V = \frac{2}{3} \frac{K'T}{P} \qquad \therefore V \propto T \text{ if P is kept constant}$$

عند ثبوت الضغط فان القيمة $\left(\frac{K'}{P}\right)$ تظل ثابتة

3 – إثبات فرض أفوجادرو

نفترض لدينا غازين مختلفين متساويين في الحجم والضغط ، وطبقا لفرض افوجادرو فإنهما يحتويان علي نفس العدد من الجزيئات ولإثبات ذلك فإن

-1
$$P_1V_1 = \frac{1}{3} m_1 n_1 \overline{C}_1^2$$

-2
$$P_2V_2 = \frac{1}{3} m_2 n_2 \overline{C}_2^2$$

وبفرض تساوي الغازين في الضغط والحجم فإن $P_1V_1 = P_2V_2$ أي أن

-a
$$m_1 n_1 \overline{C}_1^2 = m_2 n_2 \overline{C}_2^2$$

وعند ثبوت درجة الحرارة للغـازين ، وهـذا يعـني أن الطاقـة الحركـة لكـل جـزئ متساوية :

$$\text{i.e. } \frac{1}{2} m_1 n_1 \overline{C}_1^2 = \frac{1}{2} m_2 n_2 \overline{C}_2^2 \qquad \text{-b}$$

وبقسمة المعادلة (a) علي المعادلة(b) نحصل علي :

$$n_1 = n_2$$

أي أن "الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة عند ظروف واحدة من الضغط ودرجة الحرارة فإنها تحتوي علي نفس العدد من الجزيئات " وهذا فرض أفوجادرو .

4 – قانون جراهام للإنتشار :

يمكن كتابة المعادلة الحركية للغازات بالنسبة لواحد مول لغاز مثالي (A) كما يلي :

$$PV = \frac{1}{3} m N_A \overline{C}^2$$

حيث N_A عدد أفوجادرو

وبما أن $M = m\,N_A$ حيث (M) الوزن الجزيئي للغاز

$$\therefore PV = \frac{1}{3} M \overline{C}^2 \quad \text{or} \quad \overline{C}^2 = \frac{3PV}{M} = \frac{3P}{d}$$

وحيث $\left(\frac{M}{V}\right)$ الكثافة . أي أن معدل الإنتشار (r) للغاز يعتمد علي سرعة الجزيئات بمعنى أن الغاز الذي له أعلي معدل سرعة سوف يكون له أعلى إنتشار وتكون :

$$r \propto \sqrt{\overline{C}^2}$$

$$\text{thus we have } r \propto \sqrt{\frac{3P}{d}}$$

$$\text{At constant pressure } r = \sqrt{\frac{1}{d}}$$

وهذا ما يعرف بقانون جراهام للآنتشار

السرعات الجزيئية The molecular velocities

يوجد عدة أنواع للسرعات الجزيئية يمكن وصفهم كالتالي :

1 – الجذر التربيعى لمتوسط مربع السرعة The Root Mean Square Velocity

تشير المعادلة الكيناتيكية $PV = \frac{1}{3} m\, n\, \overline{C}^2$ للغازات حساب متوسط مربع الجذر التربيعي للسرعة لجزئ غاز علي النحو التالي :

فبالنسبة لواحد مول يمكن كتابة المعادلة :

$$\frac{1}{3}mN_A\bar{C}^2 = PV = RT$$

$$\text{But } m\,N_A = M \qquad \therefore \frac{1}{3}M\bar{C}^2 = RT = PV$$

$$\text{or } \bar{C}^2 = \frac{3PV}{M} = \frac{3RT}{M}$$

$$\bar{C} = \sqrt{\frac{3PV}{M}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

حيث $\bar{C}_{rms} = \sqrt{\bar{C}^2}$ تشير إلى الجذر التربيعي لمتوسط مربـع السـرعة للجـزئ ، ومن الملاحظ أن متوسط مربع السرعة الجذري يتناسب تناسبا عكسيا مع الجذر الـتربيعي للوزن الجزيئي للغاز . فلو أن (M) معلومة يمكن حساب متوسط الجذر التربيعي للسـرعة (C_{rms}) عند أي درجة حرارة . حيث $R = 8.314\ JK^{-1}\ mol^{-1}$.

ويمكن كتابة المعادلة الأخيرة علي هذه الصورة

$$\bar{C}_{rms} = \sqrt{\frac{3P}{d}} \quad \text{where (d) is the density of the gas}$$

مثال : احسب الجذر التربيعي لمتوسط السرعة لجزئ الأيدروجين عند درجة الصفر المئوي .

الحل

$M = 2 \times 10^{-3}$ Kg

$R = 8.314\ Jk^{-1}\ mol^{-1}$, $T = 273$ K

$$\bar{C}_{rms} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 273}{2 \times 10^{-3}}} = 1.84 \times 103\ ms^{-1}$$

مثال : احسب درجة الحرارة لغاز النتروجين عندما يكون الجذر الـتربيعي لمتوسـط السرعة مساويا لجزئ غاز الهيليوم عند درجة 27°م .

الحل

$M_{He} = 4 \times 10^{-3}$ Kg

وبالنسبة لغاز الهيليوم

$$\bar{C}_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3\times 8.314\times 300}{4\times 10^{-3}}} = 1.367.4\ ms^{-1}$$

وبالنسبة لغاز النتروجين

$$1367.4 = \sqrt{\frac{3\times 8.314\times T}{28\times 10^{-3}}}$$

$$T = 2100\ K$$

2 – متوسط السرعة — The average velocity

السرعة المتوسطة C للجزيئات يمكن إيجادها علي هذه الصورة

$$C = \frac{C_1 + C_2 + \ldots\ldots\ldots C_n}{n}$$

حيث $C_1, C_2, \ldots\ldots C_n$ تمثل السرعة لجميع الجزيئات كل علي حده ، (n) عـدد الجزيئات الكلية للغازات . وقيمة C كما وجـدت حسابيا بواسـطة ماكسـويل وبولتزمـان يكون

$$\bar{C} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 1.59, \qquad C = \sqrt{\frac{3PV}{M}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

كما أن كلا من C_{rms} and $\bar{C}$ توجد علاقة بينهما بهذه المعادلة :

$$\frac{\bar{C}}{C_{rms}} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} = 0.921$$

∴ متوسط السرعة = 0.921 × الجذر التربيعي لمتوسط السرعة

الطاقة الكيناتيكية للإنتقال — Kinetic energy of Translation

الطاقة المرتبطة بجزيئات الغاز ما هى إلا ناتج من تحرك الجزيئات علي طول ثلاث متجهات محورية وهذا ما يعرف بالطاقة الحركية للإنتقال . ويمكـن حسـابها باسـتخدام المعادلة الحركية كالآتي :

$$PV = \frac{1}{3} mn\bar{C}^2$$

وبالنسبة لواحد مول من غاز

$$PV = \frac{1}{3} mN_A\overline{C}^2 \quad \text{or} \quad = \frac{1}{3} M\overline{C}^2$$

وبالنسبة لواحد مول من غاز ميثالي $PV = RT$

$$\frac{1}{3} M\overline{C}^2 = RT$$

$$\frac{2}{3}\left(\frac{1}{2} M\overline{C}^2\right) = RT$$

$$E_K = \frac{1}{2} M\overline{C}^2 = \frac{3}{2} RT$$

وبالنسبة لجزئ منفرد يكون متوسط الطاقة الحركية

$$E_K = \frac{E_K}{N_A} = \frac{\frac{1}{2}}{3} \frac{R}{N_A} T$$

حيث $\frac{R}{N_A}$ تعرف بثابت بولتزمـان $1.38 \times 10^{-23}\ JK^{-1}\ mole^{-1}$ ولهـذا فـإن الطاقة الحركية لجزئ منفرد يمكن إيجاده على هذه الصورة .

$$E_K = \frac{3}{2} KT$$

مثال : احسب متوسط الجذر التربيعي للسرعة لغاز الأيدروجين عند

1 - 0.0°C   2 - 100°C

الحل

$$1- \quad u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3\times 8.314\times 10^3\ g.m^2/s^2.K.mol\times 273k}{2.016\,g/mol}}$$

$$= 1.84 \times 10^3\ ms^{-1}$$

$$2- \quad u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3\times 8.314\times 10^3\ g.m^2/s^2.K.mol\times 373k}{2.016\,g/mol}}$$

$$= 2.15 \times 10^3\ ms^{-1}$$

مثال : احسب متوسط الطاقة الحرة لغاز الأيدروجين عن 0.0°C

الحل

$$K.E. = \sqrt{\frac{3RT}{2N}} = \frac{3 \times 8.314\,J/K.mol \times 273}{2(6.022 \times 10^{23}\ mole\ cmle/mol}$$

$$= 5.65 \times 10^{-21}\ J/molecules$$

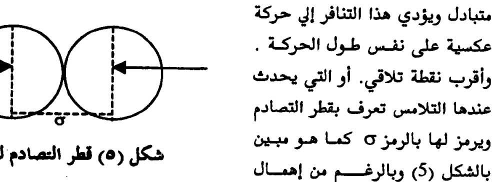
متوسط الممر الحر **Mean Free Path**

يعرف مدي متوسط المسافة الحرة المقطوعة بين كل إصطدامين متتاليين بمتوسط الممر الحر ويرمز له بالرمز λ فإذا تصورنا جزئ يسير بسرعة متوسطة $\overline{C}$ سم/ثانية . وخلال فترة زمنية محدودة حدثت عدة اصطدامات للجزئ سواء حدث مع الجدار الاناء الحاوي له أو مع جزئ آخر / ونرمز له بالرمز (z) فأن متوسط الممر الحر .

$$\lambda\ (cm\ collision^{-1}) = \frac{\overline{C}\ cm\,s^{-1}}{Z_1\ collision\ s^{-1}}$$

قطر التصادم **(Collision diameter)**

عندما يتقارب جزئ غاز بجزىء آخر فإنهما يصلا إلي نقطة تلاقي ويحدث تنافر متبادل ويؤدي هذا التنافر إلي حركة عكسية على نفس طول الحركة . وأقرب نقطة تلاقي. أو التي يحدث عندها التلامس تعرف بقطر التصادم ويرمز لها بالرمز σ كما هو مبين بالشكل (5) وبالرغم من إهمال



شكل (٥) قطر التصادم للجزيئات

حجوم الغازات المثالية طبقا لفرض النظرية الحركية ، إلا أنه يوجد أقطار تصادم مؤثرة ولها تنافر متبادل – وعلى العموم فإن جزيئات الغاز كروية الشكل ولكل منها قطر معين حيث تتراوح أنصاف أقطارها من 2×10^{-3} الي 4×10^{-8} عند الظروف العادية من درجات الحرارة والضغط ويمكن القول بأن المسافة التي يحدث عندها التصادم تكون مساوية للمسافة بين مركزي أنصاف أقطار الجزيئين .

والآن نسوق العلاقة التي تربط بين متوسط المسافة الحرة (Mean Free Path) وقطر التصادم (Collision diameter) وعدد الجزيئات لكل وحدة حجم .

فلو تصورنا تحرك جزيء (A) خلال اسطوانة وهذه الاسطوانة لها قطر مساويا (2σ) كما في الشكل (6) .

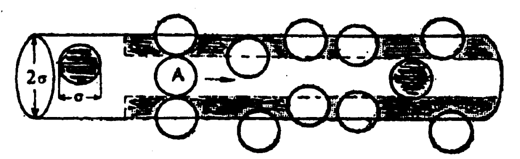


Fig.6: Path swept out by a molecule moving through a gas

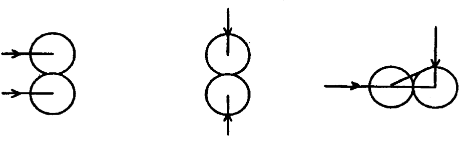
إذا متوسط سرعة الجزيء $\bar{C}\ cm\ s^{-1}$ في مسافة قدرها $\bar{C}\ cm$ في واحد ثانية وخلال هذا التحرك يحدث تصادم مع جزئ آخر واقع داخل هذه الأسطوانة . ولو أن طول الأسطوانة هو $\bar{C}\ cm$ فيكون حجم الاسطوانة هو ($\pi\sigma^2\ \bar{C}\ cm^3$) . إذا عدد الجزيئات في الاسطوانة يعطي بهذه العلاقة ($\pi\sigma^2\ n\bar{C}$). حيث (n) عدد الجزيئات /سم^3 . وبمعنى آخر فإن عدد الاصطدامات التي تحدث بواسطة الجزئ (A) عمليا لكل ثانية يكون مساويا للمقدار ($\pi\sigma^2\ n\bar{C}$).

ونفترض أن الجزيء (A) يتحرك في جميع الإتجاهات وأن الجزيئات الأخرى في حالة سكون ومادام هذا فرض فإنها ليست حقيقة ، حيث أن كل الجزيئات تتحرك في سلوك عشوائي بمعنى أن كل الجزيئات تحدث تصادمات في جميع الاتجاهات . وعلى هذا فإنه يوجد ثلاثة أنواع من التصادم .

(أ) تصادم جانبي متعرج Grazing Collision شكل (a) .

(ب) تصادم رأسي Head on Collision شكل (b) .

(جـ) تصادم بزاوية قائمة عمودي Right angle collision شكل (c) .



(a) Grazing collision (b) Head on (c) Right-angle

ولحساب عدد الاصطدامات الصحيحة فإنه من الضروري حساب حركـة الجزيئـات النسبية لكل شكل إصطدامه إلى الآخر . فقيمة السرعة السـينية لحالـة التصـادم الجـانبي للجزيئات صغير جدا وبالتـالي يمكـن إهمالهـا . وقيمـة السـرعة النسـبية لحالـة التصـادم الرأسي $(2\bar{c})$ ، كما أن قيمة السرعة النسبية للتصادم ذي الزاوية الناتجة $\sqrt{2}\,\bar{c}$. ومن الواضح عمليا فإن النوع (c) هو السائد والشائع . وعدد الاصدامات الفعلية بواسطة الجزئ (A) في واحد ثانية هي :

$$Z_i = \sqrt{2}\ \pi\sigma^2 n\ \bar{C} \text{ instead of } \pi\sigma^2 n\ c.$$

وباستبدال المعادلة الأخيرة في المعادلة

$$\lambda = \frac{\bar{C}\ \text{cm s}^{-1}}{Z_1 \text{ collision s}^{-1}}$$

فان متوسط المسافة الحرة يكون :

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n\bar{c}} \quad \text{or} \quad \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n}$$

عدد الصدمات Collision number

عدد الاصدامات التي يحدث الجزئ لكل ثانية تعرف بعدد الاصطدامات ويرمز لها بالرمز zi . فمن المعادلة $Z_i = \sqrt{2}\ \pi\sigma^2 nc$ حيث $\bar{C} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$

وحيث يوجد (n) جزئ لكل واحد سم^3 وكل الجزيئات تحدث (Z_i) لكـل ثانيـة ، وعدد الاصطدامات الكلية لكل ثانية لكل سم مكعب هو nZ_i ولإيجـاد عـدد الاصطدامـات لكل ثانية لكل مكعب (Z_{ii}) فإننا سوف نقسـم المقـدار nZ_i علـي (2) لأن كـل اصطدامـه تحدث بإشتراك جزيئين .

$$Z_{ii} = \frac{1}{2} nZ_i = \frac{1}{2}\ \sqrt{2}\ \pi\sigma^2 n^2 \bar{c}$$

$$= \frac{1}{2}\ \sqrt{2}\ \pi\sigma^2 n^2 \bar{c}$$

ومتوسط المسافة الحرة له علاقة باللزوجة ، η للغاز بهذه العلاقة الآتية :
باستبدال الجذر التربيعي لمتوسط مربعة السرعة لـ $\bar{c}$ فإن العلاقة الأخيرة تصبح

$$\lambda = \frac{3\eta}{0.921 \times d \times \sqrt{3RT/M}}$$

$$\text{or} \quad = \frac{\eta}{0.921}\sqrt{\frac{3}{Pd}}$$

وواضح من العلاقة الأخيرة من حساب اللزوجة ، الضغط والكثافة للغاز يؤدي لحساب قيمة متوسط المسافة ، λ . ومن معرفة λ من العلاقة $= \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 nc}$ تؤدي لإيجاد عدد الاصطدامات .

مثال : احسب عدد الاصطدامات التي يمكن حدوثها في واحد ثانية لغاز الاكسوجين في حجم قدره 1سم^3 عند درجة حرارة 25°م وضغط جو مقداره 101.3×10^3 نيوتن متر$^{-2}$ جو وقيمة قطر التصادم 1.81×10^{-8}.

الحل

من المعادلة

$$Z_{ii} = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi\sigma^2 (n')^2 c$$

وقيمة (n') ، عدد الجزيئات لكل سم3 للغاز نوجد أولا حساب عدد المولات للغاز بالعلاقة $n = \frac{PV}{RT}$ ، ومن معلومية المقدار .

$P = 101.3 \times 10^3\ Nm^{-2}$, $\quad V = 1\ cm^3 = 10^4 = 10^{-6}\ m^3$,

$T = 298\ K$ $\quad R = 8.314\ Nm\ K^{-1}\ mole^{-1}$

$$n = \frac{101.3 \times 10^3 \times 10^{-6}}{8.314 \times 298}$$

وهذه القيمة مضروبة في عدد أفوجادرو لكل سم3

$$\bar{n} = \frac{101.3 \times 10^3 \times 10^{-6}}{8.314 \times 298} 6.02 \times 10^{23} = 2.46 \times 10^{19}$$

$$\text{Now } \bar{C} = \sqrt{\frac{3RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 298}{3.14 \times 32 \times 10^{-3}}}$$

$$= 4.44 \times 10^2\ ms^{-1} = 4.44 \times 10^4\ cms^{-1}$$

and $\sigma \quad = 1.81 \times 10^{-8}$ cm

$$\therefore Z_{ii} = \frac{1}{\sqrt{2}} \times 3.14\,(1.81 \times 10^{-8})^2\,(2.46 \times 10^{19}) \times 4.44 \times 10^4$$

$$= 1.96 \times 10^{28} \text{ Collision s}^{-1}\text{ cm}^{-3}$$

مثال : اذا علم ان لزوجة غاز الايدروجـين عنـد درجـة الصـفر المئوي تكـون 8.41×10^{-6}kgm^{-1}s^{-1} ، احسب متوسط المسافة الحرة لهذا الغاز عنـد هـذه الدرجـة وضغط جو مقداره 121.3×10^3 نيوتين / متر^2 جو .

الحل

نوجد متوسط المسافة الحرة من العلاقة $\lambda = \frac{3\eta}{\bar{C}d}$ ومن

$$\eta = 8.41 \times 10^{-6} \text{ kg m}1\text{s}^{-1}$$

$$\bar{C} = \sqrt{\frac{8 \times 8.31 \times 273}{3.14 \times 2 \times 10^{-3}}} = 1.07 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$$

$$\text{and } d = \frac{2 \times 10^{-3}}{0.0224} = 8.9 \times 10^{-2} \text{ kg m}^{-3}$$

$$\therefore \lambda = \frac{3 \times 8.41 \times 10^{-6}}{1.7 \times 10^3 \times 8.9 \times 10^{-2}} = 1.67 \times 10^{-7}\text{m}$$

الحيود عن سلوك الغاز المثالي Deviations from Ideal Gas Behaviour

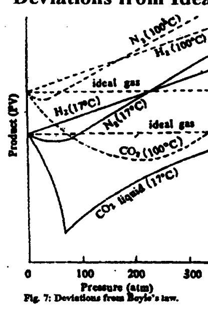


Fig. 7: Deviations from Boyle's law.

يعرف الغاز المثالي بأنه الغاز الذي يطيع قـانون بويل وشارل . ولكتلة معينة من غاز مثالي عند ثبوت الحرارة .

هذه هي الحقيقة بحيث أي زيـادة أو نقص في الضغط فإنه يتبعه بقيمة مناسبة بالزيادة أو النقص في الحجم . وهذا يعني لـو رسمنـا علاقـة بـين كـل مـن (PV) مقابل الضغط كما في الشـكل (7) . نلاحـظ أن الغاز المثالي يأخذ خط أفقي موازي للمحور السـيني . وبمعنى آخر فـإن الغـازات الحقيقيـة (غـير مثاليـة)

فإنها تأخذ أشكالا مختلفة عند نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة للغاز المثالي ، أو يحدث انحراف عن شكل الخط الأفقي للغاز المثالي . كما هو واضح من سلوك غاز ثاني اكسيد الكربون وغاز النيتروجين .

وسوف نتناول فيما يلي بعض النتائج المستخلصة من الملاحظات التجريبية عند بعض الظروف المختلفة .

أولا : عند ضغط منخفض At Law pressure

ثانيا: عند ضغط مرتفع At High pressure

ثالثا: تأثير درجات الحرارة Effect of Degree of temperature

وفيما يلي سوف نناقش هذه الظروف الثلاث

أولا : عند ضغط منخفض : كما هو ملاحظ من الشكل (7) عند الضغوط المنخفضة (الطرف الأيسر من المنحنى) نجد أن منحنيات الغازات الحقيقية (ثاني أكسيد الكربون ، النيتروجين ، الأيدروجين) بمقارنتها مع منحني الغاز المثالي والذي يمثل بالخط المستقيم الموازي للمحور السيني تقل قيمة حاصل ضرب (PV) كلما ازدادت قيمة الضغط بالنسبة لغازي ثاني أكسيد الكربون والنيتروجين ، في حين تزداد قيمة (PV) مع زيادة الضغط بالنسبة لغاز الأيدروجين سواء عند ضغط منخفض أو مرتفع أي أن كل القيم لحاصل ضرب (PV) تقع أعلى خط منحنى الغاز المثالي .

ثانيا: عند ضغط مرتفع :من الشكل السابق (7) يلاحظ عند ضغط مرتفع (100 ، 200 ، 300 جو) بوضوح الأنحراف في الجانب الأيمن للشكل وتزداد باستمرار فوق خط الغاز المثالي ، والحيود يلاحظ أكبر بالنسبة لغاز ثاني اكسيد الكربون معطيا نهاية صغري. وكذلك أيضا بالنسبة لغاز النيتروجين وتأخذ شكل نهاية صغري أيضا . حيث تبقي ثابتة بعض الوقت مع تغير الضغط ثم يبدأ المنحني في الارتفاع عند ضغوط مرتفعة يتعدى الخط الأفقي للغاز المثالي ويكون حاصل ضرب (PV) أكبر مما هو متوقع عن الغاز المثالي.

ثالثا: تأثير درجات الحرارة : يتضح من الشكل السابق (7) أن درجة الحرارة لها تأثير على سلوك الغاز غير المثالي كما هو مبين على الشكل من حاصل PV مقابل الضغط P عند درجتي حرارة 17°م ، 100°م . فنجد المنحني عند درجة حرارة ثابتة 17°م لغازي ثاني أكسيد الكربون والنتروجين معطيان نهاية صغري . بالمقارنة بسلوكهما

عند درجة 100°م . حيث يكون انخفاض النهاية الصغرى عند درجة 17°م اكبر منها عند درجة 100°م .

كما نلاحظ أن هذا الانخفاض لمنحني العلاقة (PV) مع (P) عند درجة 17°م وضغط 55 جو يبدأ عندها تحول الغاز الي سائل .

وعلى العموم فإن الانحراف عن الغاز الميثالي يظهر بوضوح عند ضغط مرتفع ودرجة حرارة منخفضة وعندها تكون اسالة الغاز ممكنة .

الحيود عن الميثالية — معادلة فان درفال

Deviation from Ideality – van der Vaals equation

رأينا عند ضغط مرتفع ودرجة حرارة منخفضة أن سلوك الغاز الحقيقي (غير الميثالي) ينحرف عن سلوك الغاز الميثالي ، وهذه الحقيقة مؤداها الي إفتراضين بناءا علي النظرية الحركية للغازات ($PV = \frac{1}{3}nm\,C^{-2}$) وهذان الأفتراضان هما :

1 – الحجم الكلي لجزيئات الغاز صغير جدا ويمكن إهماله بالمقارنة بحجم الاناء الحاوي له (الفراغ) ويعرف هذا الفراغ بالحجم الحر للغاز .

2 – لا يوجد قوى تجاذب أو تنافر بين جزيئات الغاز الميثالي . وقد لوحظ أن هذين الإفتراضيين غير منطبقين على الغاز الحقيقي وخصوصا عند ضغط مرتفع ودرجة حرارة عالية . ولهذا فإنه من الضروري الأخذ في الاعتبار الحجم الفعلي وأيضا قوى التجاذب أو التنافر المتبادلة بين جزيئات الغاز . لذا يلزم إجراء تعديلات أو تصحيح للمعادلة العامة للغازات كي تلائم أيضا تطبيقها على الغازات الحقيقية وهي :

أ – تصحيح الحجم الناتج عن الحجم المحدود للجزيئات

Volume correction due to the finite size of the Molecules

نتيجة للضغط الواقع على الغاز فإننا نلاحظ جزيئات الغاز تصبح اكثر قربا من بعضها البعض وتكون أكثر التصاقا مع زيادة الضغط المستمر ، مما يؤدي الي مقاومة عكسية بواسطة جزيئات الغاز نتيجة للضغط الواقع عليه . هذه الحقيقة ممكنة عندما تكون الجزيئات فى حجم محدود . والحجم (V) المذكورة في معادلة الغاز الميثالي ($PV = RT$) هو عبارة عن الحجم الحر (V_{free}) ، حيث جزيئات الغاز حرة وتتحرك بفعالية ، ولكن

عندما تمثل الجزيئات حيزا محدودا من الحجم الكلي (V) . فـإن الحجـم الحـر (V_{free}) يجب أن يكون مساويا للفرق بين الحجم (V) وحجم الجزيئات $V_{molecules}$.

$$V_{free} = V - V_{molecules}$$

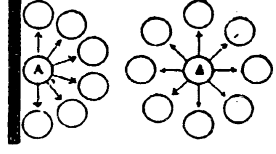
وبالنسبة للغاز الميثالي $V_{molecules}$ = Zeor ، واقترح فان درفال أن الحجم يجب ان يتغير الي هذه الصورة (V – b) حيث (b) الحجم الفعال لجزيئات الغاز ، ولنا أن نتذكـر أن (b) ليست الحجم الكلي لجزيئات الغاز ولكن نظريا وجد أنـها تسـاوي تقريبـا أربـع مرات الحجم .

ب – تصحيح الضغط نتيجة لقوى التجاذب بين الجزيئات المتبادل

Pressure correction due to the mutual attraction of the molecules

يؤدى قوى التجاذب بين جزيئات الغاز الي دور فعال عندما تلتصق الجزيئات حيث تقـترب فيمـا بينـها بواسـطة ضـاغط الغـاز . نفـترض الجـزئ (A) داخـل الغـاز ومحـاط بجزيئات من جميع الاتجاهات شكل (b) فإن ناتج التجاذب الحادث علـي جـزئ الغـاز تكون المحصلة صفر .

ولو أن هذا الجزئ يقترب مـن الحـائط الحاوي للغاز ، فإنه يحـدث جـذب أمـامي نتيجة للإتزان غـير المـتزن للجزيئـات شـكل (8).



Net inward force on molecule at the wall (a) — No net force on molecule A in interior of the gas (b)

Fig. 8: Intermolecular force in a gas

فعندما يقترب الجزئ ويصطدم بالحائط فـإن مثـل هـذه الاصطـدام يسـاهم في الضغـط الكلـي للغـاز ، وأمـا الجزيئـات الأخـرى في الغاز تبذل قوة تجاذب تميـل الي منعـها مـن حدوث ضغط ونلاحظ بالتالي الي أن الضغط الظاهري يكون أقـل مـن الضغـط الحـادث مـن الغاز الميثالي P_i بقيمة قدرها `P . إذا

$$P = Pi - P`$$

وبالتالي فإن الضغط الكيناتيكي الحقيقي هو

$$P_i = P + P`$$

وقد وضع فان درفـال أن جـزء مـن الضغـط المستخدم يستغل ضـد قـوى التجـاذب الداخلي ويقل كلما زاد الحجم واقترح العلاقة الآتية لحساب الجذب الداخلي للجزيئات.

$$P` = \frac{a}{V^2}$$

حيث (a) معامل التجاذب . أي ان التجاذب لوحدة الحجوم يكون ثابت لجزيئات الغاز الحقيقي ، وبالتالي الضغط المؤثر يمكن كتابته على هذه الصورة .

$$P_i = P + \frac{a}{V^2}$$

ولتصحيح كل من الضغط والحجم فإن معادلة الغاز المثالي لواحد مول من الغاز يمكن كتابتها علي هذه الصورة

observed pressure	observed volume	
$(P + \frac{a}{V^2})$	$(V - b)$	$= RT$
(kinetic pressure of a real gas)	(free volume of a real gas)	

وتسمي هذه المعادلة بمعادلة فان درفال (1879) . وعلى هذه الصورة يمكن تطبيقها علي مدي واسع من درجة الحرارة والضغط

ويمكن كتابة المعادلة لعدد من المولات كما يلي :

$$(P + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = n R T$$

وتسمى كل من (a & b) بثوابت فان درفال ، وعادة يكون تعيينها عمليا بمقدار الانحراف عن معادلة الغاز الحقيقي تحت ظروف مناسبة من الحرارة والضغط حيث تأثير الحجم الجزيئى والتجاذب المتبادل واقع ومحسوس وقيم كل من هذه الثوابت وتأثيرها يعتمد على نوع الغاز وكذلك وحدات الضغط لكل نوع من الغاز . فلو عبرنا عن الضغط والحجم بالضغط الجوى وباللتر على التوالي فإن (b) يكون وحداته لتر مول $^{-1}$، (a) لتر $^{-2}$. ويوضح الجدول (1) قيم كل من (a, b) لبعض الغازات .

ونلاحظ ان قيم كل من هذه الثوابت لبعض الغازات (a) ,(b) أن الغازات الأكثر إسالة هي التي لها قيمة عالية كما هو واضح من قيم ثاني أكسيد الكربون والأمونيا مقيسة بناءا علي قوى التجاذب بين الغازات .

جدول (1)

الغاز	الثابت (a)	الثابت (b)
هيدروجين	0.244	2.66×10^{-2}
هيليوم	0.034	2.37
اكسوجين	1.360	3.18
نيتروجين	1.390	3.91
ثاني اكسيد الكربون	3.590	4.27
أمونيا	4.170	3.71

مثال : وجد واحد مول من غاز يحتوي علي حجم قدره 1 لتر عند $25°$م احسب الضغط الواقع (i) من معادلة الغاز المثالي (ii) وباستخدام معادل فان درفال مع الاعتبار الثابت (a) = 4.17 لتر^2 – جو – مول$^{-2}$ ، b = تساوي 3.71×10^{-2} لتر مول$^{-1}$.

الحل

من معادلة الغاز الميثالي

$$PV = nRT$$

$$n = 1 \text{ mole}, \quad R = 0.082 \text{ lit. atm } K^{-1} \text{ mole}^{-1}, \quad T = 298 \text{ K}$$

$$\therefore P = \frac{1 \times 0.082 \times 298}{1} = 24.46 \text{ atm.}$$

من معادلة فان درفال

$$(P + \frac{an^2}{V^2})(V - n\,b) = n\,R\,T$$

$$(P + 4.17)(1 - 0.0371) = 0.0821 \times 298 = 21.24 \text{ atm}$$

مدى صلاحية فان درفال Validity of van der Waal equation

الاختبار المهم لمعرفة إمكانية صلاحية التصحيحات المؤثرة المقترحة لاشتقاق معادلة فان درفال لتطابقها مع الإشكال كما هو ملاحظ في شكل (7) ، ولإيجاد ذلك سوف نضرب طرفي المعادلة (معادلة فان درفال) ثم نعيد تشكيلها .

$$PV - Pb + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = RT$$

كما يمكن كتابة المعادلة في هذا الشكل

$$PV - Pb + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = P_iV_i$$

حيث كلا من V_i, P_i يمثلان الضغط والحجم للغاز المثالي .

عند ضغط منخفض : بينما (P) تكون صغير تكون V كبيرة وبالتالي الشق Pb والشق $\frac{ab}{V^2}$ يمكن إهمالهما بالمقارنة مع الشق $\frac{a}{V}$ حيث يمثلان تأثير التجاذب بين الجزيئات ، والمعادلة الأخيرة يمكن اختزالها علي هذه الصورة .

$$PV + \frac{a}{V} = P_iV_i$$

حيث يكون الناتج PV للغاز الحقيقي عند ضغط منخفض أقل من حاصل ضرب $(V_i P_i)$ للغاز المثالي كما هو واضح وملاحظ في الانحراف الفاجئ في رسم العلاقة (PV) مقابل (P) في الشكل (7) لغازي ثاني أكسيد وغاز النيتروجين . كما يمكن تفسيرها علي علاقة التجاذب الجزيئي للشق $(\frac{a}{V^2})$ في معادلة فان درفال . ولهذا عند انخفاض الضغط تكون الجزيئات بعيدة عن بعضها نسبيا وقوى التجاذب سائدة عن قوى التنافر .

عند ضغط عالى : عندما يكون الضغط (P) عالي والحجم (V) صغير فيكون الشق $\frac{a}{V}$ والشق $\frac{ab}{V^2}$ يمكن إهمالهما بالمقارنة (Pb) وتصبح المعادلة الأساسية علي النحو التالي :

$$PV - Pb = V_i P_i$$

or

$$PV = V_i P_i + Pb$$

حيث يكون الناتج PV اكبر بكثير من حاصل ضرب $(V_i P_i)$ للغاز المثالي كما هو ملموس من الأشكال الثلاث (V) وهذا التغير يرجع الى الشق (P) (حجم الجزيئات أو قوى التنافر) .

ومن الملاحظ أن المتجهين $(\frac{a}{V})$ قوى التجاذب والمتجهة (Pb) قوى التنافر يعملان في اتجاهين متضادين . كما ان $(\frac{a}{V})$ هي السائدة عن ضغط منخفض ونجد أن (Pb) هي السائدة عند ضغط عال . ولهذا من المؤكد عند بعض الضغوط الوسطية سوف يكونان متوازنان تماما وعند هذه النقطة يكون كل من معادلة فان درفال ومعادلة الغاز المثالي متماثلان .

عند درجات حرارة عالية : نجـد ان الغـاز يتـأثر بشـدة ارتفـاع درجـة الحـرارة وبذلك تكون قيمة (V) كبيرة جدا وعليه نجد قيم كل من (b)، $(\frac{a}{V})$ ، $(\frac{ab}{V^2})$ صغيرة جدا . ويمكن إهمالها وتصبح معادلـة فان درفال تتبـع القانـون العـام للغـازات وتخـتزل الي $PV = RT$ ، وبذلك كل الغازات الحقيقية تتبع القانون العام للغازات .

هذا السلوك يتوافق مع الافتراضات التي وضعت مسبقا ان الغاز الحقيقـي يشـابه في سلوكه الغاز المثالي تحت درجات حرارة عالية نسبيا .

خصوصية سلوك الأيدروجين Exceptional Behaviour of Hydrogen

ترجع خصوصية سلوك غـاز الأيدروجـين لصغـر كتلتـه ممـا يـؤدي الي إهمـال قـوى التجاذب بين الجزيئـات ، وبالتـالي يمكـن إهمـال كـل مـن $(\frac{a}{V})$ ، $(\frac{ab}{V^2})$ في المعادلـة الأساسية لمعادلة فان درفال وتؤول الي

$$PV - Pb = V_i P_i$$

$$PV = V_i P_i + Pb$$

مما يدل علي أنه في حالة الأيدورجين خاصة فنجد عند ضغط منخفض ان حـاصل ضرب القيمة (PV) اكبر من حاصل ضرب القيمة (P_iV_i) بالمقدار Pb .

الظاهرة الحرجة – المنحنيات الأيزوثيرمالية
Critical phenomena – Isothermal curves

درس أندروز (1869) سلوك ثاني أكسيد الكربون عند درجات حرارة مختلفة تتراوح بين °13.1م وحتى °50م برسم العلاقـة (P) مقابل (V) عند ثبوت درجة الحرارة بتغير كل من الضغط مع الحجم ويوضح الشكل (9) النتائج الـتي حصـل عليـها . فعنـد درجـة حرارة °50م فإن منحنى التغير للضغط مع الحجم يشـبه الي حـد كبـير سـلوك الغـاز المثالي بينما في دراسته عند درجة حرارة °31م لاحظ جزء أفقي في المنحنـى عنـد النقطـة (F) وبتوالي تدرج درجات الحرارة الي أدني فإن الجزئ الأفقى يظهر بوضوح في المنحنيات فعند درجة حرارة °21.5م . فنجد الجزئ (AB) علي المنحنى يمثـل ضغـط بخـار ثـاني

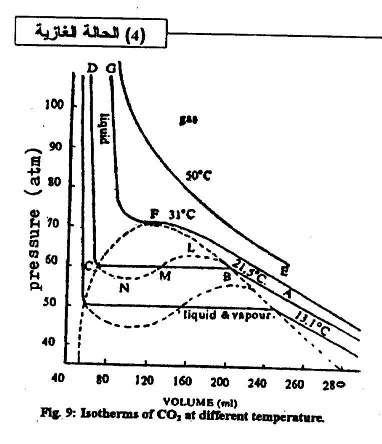


Fig. 9: Isotherms of CO_2 at different temperature.

أكسيد الكربون وتبدأ إسالة غاز ثاني في الظهور عند النقطة (B) ، ويظل المنحني في مرحلة أفقية ، بينما يتغير الغاز الي سائل عند ثبوت الضغط وعند النقطة (C) تكون إسالة الغاز تامة ، ويرتفع المنحني وهو الجزء (CD) تقريبا عموديا . موضحا نقص بسيط في الحجم مع زيادة الضغط والتي تكون صفة للسائل . وثبت من كل هذه الاعتبارات أنه عند أي نقطة خلال مساحة القطع الكافئ والمبينة بالخط المنقطع ان كلا من بخار الغاز والسائل موجودين ، بينما خارج هذه المساحة أما سائل فقط أو غاز فقط .

ويشير منحني الايزوثيرم (EFG) الحد الفاصل بين الحالة الغازية والحالة السائلة لثاني اكسيد الكربون ، فعند النقطة (F) يختفى التمييز بين حالة السائل والحالة البخارية لثاني اكسيد الكربون أي النقطة (F) تسمي الحالة الحرجة لثاني اكسيد الكربون ودرجة الحرارة 31°م تسمى بدرجة الحرارة الحرجة . ومنحنى الايزوثيرم الذي يمر خلال هذه النقطة يمسي بالمنحني الحرج .

والظاهرة الحرجة التي لوحظت بواسطة اندروز لثاني اكسيد الكربون يمكن ان يلاحظها لاي غاز آخر . كما ان منحني الايزوثيرم يعتبر مميز لاي غاز وتعرف النقطة الحرجة لاي غاز "بانها تلك النقطة التي عندها درجة الحرارة ادني من هذه الدرجة الزيادة المستمرة في الضغط علي الغاز يؤدي الي اسالته وأعلى من هذه الدرجة لا يمكن إسالة الغاز مهما كان الضغط الواقع عليه " . والضغط الحرج " الضغط اللازم لأسالة غاز عند درجة حرارة حرجة " .

تطبيقات معادلة فان درفال للظاهرة الحرجة

Application of Vander Waal Equation to Critical Phenomena

معادلة فان درفال لواحد مول من غاز

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$$

بضرب طرفي المعادلة والتعديل في مقدار (V) يمكن كتابتها بهذه الصورة

$$V^3 - (\frac{RT}{P} + b) V^2 + \frac{a}{P} V - \frac{ab}{P} = zero$$

نلاحظ أن هذه المعادلة تكعيبية في الحجم (V) ، وربما تأخذ ثلاثة جذور حقيقة أو ثلاثة جذور واحد حقيقي واثنين تصوري . وبمعنى آخر لإعطاء قيم للضغط ، الحجم ودرجة الحرارة (T, V, P) على التوالي ربما اما نأخذ ثلاثة قيم حقيقية او قيمة واحدة حقيقية . هذا السلوك أكتشف بواسطة معادلة فان درفال وبسهولة يمكن فهمه من منحنيات الايزوثيرم لثاني أكسيد الكربون شكل (9) . بناءا علي الشرح السابق للمنحنيات عند درجات الحرارة 50°م ، وحتى 31.5°م وأضاف رسم آخر بين الضغط والحجم وحصل علي منحنيات ايزوثيرمالية نظرية لثاني أكسيد الكربون أدني النقطة الحرجة بدون كسر حاد في المنحني . ونجد أن الجزء الأفقي للمنحنى الايزوثيرمالي قد استبدل بجزء متموج الشكل وأشار إليها بالخط المتقطع . مثال ذلك منحنى الايزوثيرم النظري عند 21.5°م يبين بالمنحني المستمر ABLMNCD فبالنظر علي هذا المنحنى نجد أنه عند أي درجة حرارة أدني من الدرجة الحرجة ثلاثة قيم للحجم لقيمة واحدة للضغط ، هذه النقط الثلاث يمكن ملاحظتهم عند النقاط (M, B, C) على منحنى درجة الحرارة 21.5°م وكلما رفعنا درجة الحرارة نلاحظ أن شكل المنحني يقل ويصل في النهاية ان القيم الثلاث تصبح نقطة واحدة عند القطة (F) ، وعندها تكون الجذور الثلاثة لمعادلة فان درفال تصبح متشابه ، وحجم السائل يكون مساويا لحجم المادة للغاز ، وبالتالي لا يوجد تمييز بين درجات السائل والغاز ووجود المادة عند هذه النقطة في تلك الظروف تسمى بالظروف الحرجة ، (درجة الحرارة الحرجة ، الضغط الحرج ، الحجم الحرج) . إذا بعمل ظروف خاصة عند مثل هذه النقطة الحرجة فان معادلة فان درفال تصبح الجذور متساوية وعليه يمكن حساب قيم الثوابت .

من المعلوم عند النقطة الحرجة نجد ان الحجم الحرجة مساويا (V_c) للجذور الثلاثة لمعادلة فان درفال أي أن :

$$V = V_c \text{ and } (V - V_c)^3 = \text{zero} \qquad -1$$

or

$$V^3 - 3V_c V^2 + 3V_c^2 V - V_c^3 = \text{zero} \qquad -2$$

هذه المعادلة يجب ان تكون متماثلة مع معادلة فان درفال عند $P = P_c$ & $T = T_c$ (الحرارة الحرجة والضغط الحرجة) على الترتيب . إذا

$$V^3 - \left(b + \frac{RT_c}{P_c}\right)V^2 + \left(\frac{a}{P_c}\right)V - \frac{ab}{P_c} = \text{zero} \qquad -3$$

وبمساواة معامل الحجم (V) في المعادلتين (3, 2) فإن

$$3V_c^2 = b + \frac{RT_c}{P_c} \qquad -4$$

$$3V_c^2 = \frac{a}{P_c} \qquad -5$$

$$V_c^3 = \frac{ab}{P_c} \qquad -6$$

من المعادلتين 5, 6

$$V_c = 3b$$

باستبدال قيمة الحجم في المعادلة (5) نحصل علي

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

وبالاستبدال قيمة كل من P_c, V_c في المعادلة (4)

نجد أن

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

وبمعرفة قيم الثوابت (a, b) من الانحراف لقانون الغازات فإنه يمكن حساب الثوابت الحرجة ، وكذلك كل من T_c, P_c ومن السهل حسابهم عمليا وربما يمكن تطويعهم لحساب الثوابت (a, b) .

$$a = 3V_c^3 P_c, \quad \text{and} \quad b = \frac{V_c}{3}$$

التجربة العملية لتعيين الثوابت الحرجة

Experimental determination of critical constants

1 – تعيين درجة الحرارة الحرجة Determination of critical temperature

يمكن قياس درجة الحرارة الحرجة باستخدام جهاز كوجنيارد – دي – لاتور (Cognard de La Tour's) كما هو مبين في الشكل (10) الذي يتكون من انبوبة زجاجية علي حرف (U) يوجد في أحد طرفيها انتفاخ به السائل المراد تعيين درجة حرارته الحرجة ، يكون الجزء الثاني ممتلئا بالزئبق ويكون الطرف العلوي من الجهاز ملحوما مع ترك كمية قليلة من الهواء تعمل كمانومتر ، ويوجد حول الانتفاخ غلاف خارجي يمكن بواسطته رفع درجة حرارة السائل وبخاره تدريجيا حتي تصل الي النقطة التي عندها يصبح الحد الفاصل بين البخار والسائل باهتا ثم يختفي تاركا محتوي الانتفاخ متجانسا ، وعندما نسمح للانتفاخ لكي يبرد مرة أخري سوف يكون ضباب أولا ثم يستقر بسرعة مع ظهور سطح فاصل مرة ثانية . تكرر تلك العملية عدة مرات ، تسخين ثم تبريد وهكذا ثم نسجل درجات الحرارة التي عندها يحدث اختفاء السطح الفاصل واعادة تكوينه مرة اخري في الانتفاخ ، ثم يؤخذ المتوسط . ويكون هو عبارة عن درجة الحرارة الحرجة، ويمكن تحديد الضغط الحرج عن طريق ارتفاع الزئبق في المانومتر عند درجة الحرارة الحرجة .

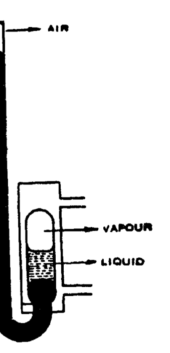


Fig. 10: Observation of critical temperature.

2 – تعيين الحجم الحرج Critical Volume

يعتبر تعيين الحجم الحرج اكثر صعوبة الي حد ما ، ولكن يمكن تعيينه باستخدام قاعدة افترضت بواسطة كايلتيت وماثياس والتي تنص " علي ان متوسط قيم الكثافة لسائل والبخار المشبع بالنسبة لأي مادة مستقرة يكون دالة خطية لدرجة الحرارة " .

فإذا كانت d_v, d_L هما كثافتا السائل والبخار المشبع عند الاتزان ، فان متوسط الكثافات طبقا للقاعدة هي :

$$\frac{1}{2}(d_L + d_v) = a + b\,t$$

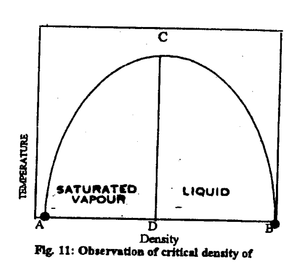


Fig. 11: Observation of critical density of

حيث (a, b) ثوابت ، t درجة الحرارة . وتعتمد هذه الطريقة على قياس كثافتي السائل وبخاره عند درجات حرارة متعددة قرب النقطة الحرجة وبرسم علاقة بيانية كما في الشكل (11) بين المجموعتين من الكثافة مقابل درجة الحرارة المقابلة وتعطي النقاط على المنحني AC قيم كثافات الأبخرة المشبعة وعلى المنحني BC كثافات السائل عند درجات الحرارة المتعددة وبتقابل المنحنيان عند النقطة (C) التي ترادف درجة الحرارة الحرجة والتي عندها يصبح السائل والبخار متماثلين وحينئذ سوف تعطي النقطة C الكثافة الحرجة ، ويمكن حينئذ تعيين الحجم الحرج من معرفة الكثافة الحرجة .

جدول (2) بعض قيم الثوابت الحرجة لبعض الغازات الشائعة

الغاز	درجة الحرارة الحرجة	الضغط الحرج (جو)	الحجم الحرج
هيليوم	5.2	2.26	60
هيدروجين	33.2	12.80	68
نتروجين	126	33.50	90
اكسجين	154.2	49.70	74
ثاني اكسيد الكربون	304.2	73.00	95
كلوريد الهيدروجين	324.1	81.50	89
النشادر	406	1112.3	72
الكلور	403.3	76.10	124
ثاني اكسيد الكبريت	430.3	77.6	125

مثال : احسب الثوابت (a, b) من معادلة فان درفال بالنسبة لواحد مول من أول أكسيد الكربون عند 27° م وحجم قدره 137.5 مل ، علما بأن درجة حرارته الحرجة – 141°م ، ضغط حرج 35.9 جو .

الحلـــــ

تستخدم القوانين التاليــة بالنسـبة لدرجــة الحـرارة الحرجــة والضغـط الحـرج وهمـا مستنبطان من معادلة فان درفال .

باستبدال قيمة الحجم في المعادلة (5) نحصل علي

i- $T_c = \frac{8a}{27Rb}$ درجة الحرارة الحرجة

وبالاستبدال قيمة كل من P_c, V_c في المعادلة (4)

نجد أن

ii- $P_c = \frac{a}{27b^2}$ الضغط الحرج

بقسمة (i) علي (ii) نحصل علي

iii- $\frac{T_c}{P_c} = \frac{8b}{R}$

وحيث أن $T_c = 273 - 141 = 132\ K,\ P_c = 35.9\ atm$

بالاستبدال في المعادلة (iii) نجد أن :

$$b = \frac{R\,T_c}{8P_c} = \frac{0.082 \times 132}{8 \times 35.9} = 3.77 \times 10^{-2}\ \text{Litre mole}^{-1}$$

وبالتعويض في المعادلة (ii) من معرفة (P_c), (b) نحصل علي قيمة الثابت (a) .

$$a = P_c \times 27 \times b^2 = 35.9 \times 27 \times (3.77 \times 10^{-2})^2 = 1.38\ \text{Litre}^2\ \text{atm mole}^{-2}$$

وبالاستبدال في معادلة فان درفال حيث ان قيمتي الثوابت (a, b) تم حسابهما :

$T = 273 + 27 = 300\ K,\quad V = 137.5\ ml = 0.1375\ Litre$

$$(P + \frac{1.38}{(0.1375)^2}) \times (0.1375 - 3.77 \times 10^{-2}) = 0.821 \times 300$$

$$\therefore P = 173.80\ atm$$

اسالة الغازات Liquification of Gases

يتضح من دراسة الظواهر الحرجة أنه يمكن إسالة الغازات ، بشرط ان تكون درجات الحرارة أدني من درجة حرارتها الحرجة وذلك بتأثير ضغوط عالية وحيث أن ما يعرف بالغازات الدائمة He, H_2, H_2, O_2 لها درجات حرارة حرجة منخفضة جدا ، فقط أمكن تطبيق طرق خاصة عند درجات حرارة أدنى من درجات حرارتها الحرجة . ومن المعلوم ان كمية الطاقة الحركة للغازات عالية جدا وجزيئاتها في حركة مستمرة سريعة وعشوائية ، بينما يتميز السائل عن الغاز بقوة التجاذب وقوة التصاق اكبر ، بحيث يتهيأ لها وزن وحجم معلوم . وبالتالي لا تصبح حرية الحركة مثلما توجد في حالات الغازات ، وعلى العموم فأن خفض درجة حرارة الغاز ، يؤدي الي تقليل الطاقة الحركية لجزيئات ، كما ان الضغط يؤدي في النهاية الي حدوث تلاصق بينها ، وعندئذ يمكن تحويل الغاز الي سائل .

ولكن كان فاراداي (1823) او من قام بدراسة منتظمة لاسالة الغازات ، حيث تمكن من إسالة العديد من الغازات وذلك بزيادة الضغط وخفض درجة حرارته ، واستخدام مخاليط مبردة ، حيث استخدم هذا الجهاز المبسط الموضح بالشكل (12) وهو أنبوبة زجاجية على شكل حرف (U) وضع المادة في احد طرفيها وقام بتسخينه في حين يكون الطرف الآخر مغموسا في مخلوط مبرد ، وعند تصاعد الغاز داخل الأنبوبة نتيجة التسخين نلاحظ زيادة في الضغط ويهرب الغاز الي الطرف الآخر من الأنبوبة والغمس في المخلوط المبرد ، فيتحول جزء من الغاز نتيجة لزيادة الضغط وانخفاض درجة حرارته الي الحالة السائلة .

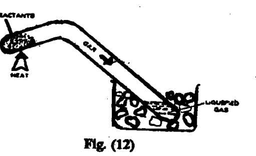


Fig. (12)

ولقد تمكن فاراداي اسالة بعض الغازات مثل غاز $Cl_2, H_2S, CO_2, SO_2, NH_3$ ولكنه فشل في اسالة بعض الغازات مثل He, H_2, N_2, O_2 ولذلك سميت بالغازات الدائمة permanent gases مع العلم بأن فاراداي استخدم ضغطا قدره 3000 مم زئبق .

وكما سبق الاشارة اليه لكي نصل الي اسالة الغاز ، فانه يلزم تبريد الغاز ما دون درجة الحرارة الحرجة للغاز . ولكن فاراداي فشل في الوصول الي هذه الدرجة من الحرارة الحرجة لانخفاضها الكبير .

طريقة بكتيت (1877) Pictet method

ولقد نجح هذا العالم في اسالة الاكسجين والهيدروجين وذلك بطريقة تتابعية في التبريد . فعند تبخير سائل غازي تبخيرا سريعا أمكن الوصول على درجة الحرارة منخفضة فمثلا عند تبخير ثاني أكسيد الكربون السائل أمكنه الحصول علي درجة حرارة 56°C – وهذه الدرجة كافية لإسالة غاز SO_2 وعند تبخير SO_2 أمكنه الوصول الي درجة حرارة 130°C – وهذه الدرجة كافية لإسالة غاز O_2 . وقد أمكنه التوصل الي درجات حرارة أدني من ذلك تصل الي 218°C – للاكسجين 238.7°C – للنيون ، 239.9°C – للهيدروجين 267.84°C – للهيليوم وذلك باستخدام الضغط والتبريد المتتابع .

ويمكن التوضيح بطريقة التتابع (الضغط– التبريد) المستمر بإحدى الطرق التالية :

1 – طريقة ليند – هامسون Lind-Hampson's (1895) باستخدام تأثير جول طومسون للتبريد (Joule-Thomson effect) .

2 – طريقة كلود – هيلان Cloud – Haylan's method والتي تعتمد علي الادياباتي (الفجائي) adiabatic exansion .

الطريقة الاولي :

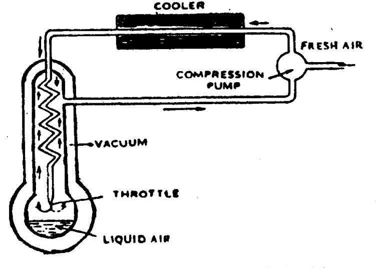


Fig. 13: Linde's Apparatus for the liquefaction of air

يضغط الهواء الخالي من ثاني أكسيد الكربون والمواد العضوية والرطوبة حيث يمرر الهواء المضغوط في أنبوبة حلزونية تحت ضغط قدرة 200 جو ويحيط بها غلاف سوف تنخفض ويبرد الغاز ، والسبب في ذلك أنه عند عملية التمدد سوف يستغل الغاز جزءا من طاقته الداخلية للتغلب علي قوي التجاذب بين الجزيئات الناشئة عن الضغط العالي ، فيبرد الهواء ولقد نجح ليند في إسالة بعض الغازات مثل N_2, O_2 ولكن عند ظروف درجة الحرارة العادية لا يمكن إسالة بعض الغازات مثل He, H_2 حيث تبين فيما بعد انه بزيادة الضغط ترتفع درجة حرارتهما .

الطريقة الثانية – كلود :

في هذه الطريقة يسمح للهواء المضغوط لكي يعمل شغلا ميكانيكيا ولهذا فـان التـبريد سيكون اكبر بالمقارنة بما يحدث في الطريقة الاولي ، وبهذه الطريقة أمكن التوصل الي إسالة لجميع الغازات ، حتى انـه في الآونـة الأخـيرة (1908) توصـل العـالم كمرلينـغ أونيـس Kammerlingh Onnes الي إسالة غاز الهيليوم .

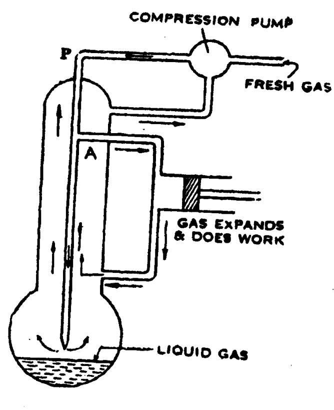


Fig. (14): Claude's apparatus for the liquefaction of gases.

وتتضـح طريقـة التشـغيل بالشـكل (14) حيـث يشـغل الهـواء بضـاغط فيمـر خـلال الانبوبـة (P) وينتقـل الهـواء الي المنطقة (A) حيث يتمـدد الغـاز ويعمل شغلا علي مكبس في آلـة ثـم يضغـط الغـاز مـرة أخـرى بواسـطة المكبـس الالي حيـث يذهب ثانية الي غرفة الاسـالة . ويبرد الغاز مرة أخري .

وباسـتخدام ضـاغط الهـواء مرة أخرى ، فانه سـيمر خـلال الأنبوبة ليصـل الي منطقـة الغـاز السائل . اما ما يتبقى من غـاز فسـوف يسـحب مـرة اخـرى بواسطة مكبس ساحب ، وتتوالى هذه العملية عدد مرات حتى نصل في النهاية الي مراحل مختلفة من التبريد .

ولازالت الطرق والتجـارب المعمليـة والعمليـة مسـتمرة بـهدف إيجـاد أفضـل الطـرق المعملية والعلمية لإسالة الغازات ، ففـي عـام (1937) توصـل العالمـان ديبـاي جيـاك الي طريقة أفضل للتبريد وهي إزالة المغناطيسية الاديباتية وذلك باستخدام مواد ممغنطة ولقـد أمكن باستخدام مواد بارامغناطيسية مثل كبريتات الجادولينيوم وفلوريد السيريوم . وتبـين أنهما أفضل بكثير من المواد الحديدو – مغناطيسية (ferromagnetic) .

أسئلة علي باب الغازات

1 – عين وحدات قيمة (R) في المعادلة العامة للغازات ؟

2 – اذكر فروض النظرية الحركية للغازات ، ثم أشتق المعادلة الكيناتيكية وبين كيف يمكن اشتقاق كل من قانون بويل ، قانون شارل ، قانون أفوجادرو ، قانون جراهام للانتشار من معادلة النظرية الحركية ؟

3 – ماذا يعنى بمتوسط ومعدل الجذر التربيعي للسرعة لجزيئات غاز كيف تستطيع حساب سرعة جزيئات الأكسوجين عند درجة حرارة 200°م مقدرة (rms) .

4 – احسب درجة الحرارة اللازمة بالسرعة المقدرة (rms) لغاز النتروجين التي تساوي 100 متر/ثانية .

5 – عرف كل من عدد الضربات ، متوسط المسافة الحرة ، كيف يمكن حساب عدد الضربات/ثانية/سم^3 لغاز الأيدروجين عند معدل الضغط ودرجة الحرارة (STP) علما بأن نصف قطر الصدمة يساوي 2.24×10^{-8} .

6 – عرف ماهو الغاز الميثالي ، ماهي مسببات انحراف الغاز الحقيقي عن سلوك الغاز الميثالي ، كيف يمكن إيجاد معادل فان درفال ، وحساب الثابت الحرج للغاز مستخدما معادلة فان درفال .

7 – أحسب الضغط اللازم لواحد مول من غاز الأمونيا عندما يحتمل واحد مول لتر عند 25°م بفرض : أ – سلوكه مسلكا ميثاليا . ب – باستخدام معادلة فان درفال علما بان $b = 0.03707$ lit mole^{-1}, $a = 4.17$ lit^2 atm mol^{-1} .

8 – اكتب عن : أ – إسالة الغازات .

ب – الظاهرة الحرجة .

جـ – عرف النقطة الحرجة لكل من الحرارة ، الضغط ، الحجم ؟

د – اشرح بالتفصيل المنحنيات الأيزوثيرمالية لأندروز ؟

الباب الخامس

المحاليل

يعرف المحلول بأنه المخلوط المتجانس لمواد كيميائية مختلفة التي تأخذ نفس التركيب الكيميائي والصفات الفيزيائية في أى لحظة . فالمحلول المكون من مادتين يسمي بالمحلول المزدوج . مثال ذلك محلول مكون من كحول وماء . والمادة التي توجد بكمية اكثر في المحلول تسمى عادة بالمذيب ، بينما المادة الأخرى والتي توجد بكمية أقل بالمذاب . وعند الوصول الي حالة إتزان في الكميات بين المذيب والمذاب فإنه لا يوجد حد فاصل بين المذيب والمذاب فأيهما مذاب أو مذيب . والأرجح الرجوع الي ماهو له ثابت عزل أكبر (Dielectric constant) . والمخلوط كما هو مبين في الجدول (1) وهو يبين المخاليط لبعض المخاليط العامة والشائعة .

Table (1) Examples of binary solution

Solute	Solvent	Example
Gas	Gas	Mixtwre of gases; air
Gas	Liquid	CO_2 in Water
Liquid	Liquid	Alc./Waer
Solid	Liquid	Salt/ Water

مخاليط غاز فى غاز — Solution of gases in gases

عندما يختلط غاز مع غاز بشرط عد تفاعلهما كيميائيا ويختلطا خلطا متجانسا . ففى الحقيقة كل الغازات تذوب مع بعضها في كل النسب ، وعلي ذلك يكونا مخلوطا غازيا بغض النظر الي الكثافة لهما . مثال ذلك لو نقطة من بروم وضعت في اناء كبير ، فإن بخار نقطة البروم سترتفع لتملأ كل أركان الإناء بطريقة الانتشار علما بأن البروم أثقل عدة مرات من الهواء والصفات الفيزيائية للمخاليط الغازية مضافة تقريبا شريطة أن مجموعة الضغط الكلي لا يزيد عن مجموعة الضغوط الجزيئية والضغط الجزئي والكلي لمحلول الغازات يحكم بقانون دالتون للضغوط الجزيئية كما أن التركيزات للغازات تقاس بضغطها الجزئي في المخلوط .

ذوبانية الغازات في السوائل : Solubility of gases in Liquids

تذوب الغازات في السوائل لتكون محلول حقيقي . وتعتمد إذابة الغازات المختلفة في السوائل علي طبيعة الغازات والمذيبات ، الحرارة والضغط .

هنرى (1803) درس إذابة الغازات المختلفة في السوائل المختلفة عند ثبوت الحرارة مع اختلاف الضغط واكتشف العلاقة التي سميت بقانون هنري والذي تنص "علي ان إذابة الغاز في حجم معين لسائل عند ثبوت الحرارة تتناسب مباشرة لضغط الغاز فوق السائل ".

ورياضيات فقانون هنري يمكن التعبير عنه :

$$X_{solute} \propto P_{solute}$$

or

$$X_{solute} = K\ P_{solute}$$

حيث (X_{solute}) التركيز (بالكسر الجزئي) للغاز المذاب في السائل عند ضغط المذاب، K ثابت التناسب . وقانون هنري يمكن وضعه علي هذا الشكل .

$$P_{solute} = K_H\ X_{solute}$$

$$\text{Where} \quad K_H = \frac{1}{K} \qquad -1$$

وتسمى بثابت قانون هنري وقيمة (K_H) تعتمد على طبيعة الغاز والمذيب ودرجة الحرارة والوحدات المطبقة للتعبير في P_{solute} .

وحيثما يوجد العديد من الغازات تذوب تلقائيا في مذيب فتكون المعادلة (1) مطبقة لكل غاز علي حده . ويمكن أن نعرف ذلك أن "إذابة أي غاز في مخلوط غازى يتناسب طرديا مع ضغطه الجزئي له في المخلوط كما ان ثابت التناسب (K) يختلف مع اختلاف الغاز.

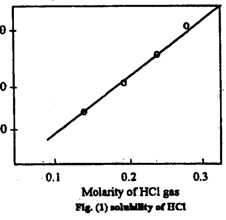


Fig. (1) solubility of HCl

وصحة قانون هنري يمكن توضيحه في الشكل (1) لإذابة يد كل في البنزين الجاف عند 30م . فقانون هنري يكون مطبق للمحلول المخفف حيث رأي انحراف في الغاز الذي يذوب بشدة في المذيب لأنه يتفاعل كيميائيا مع المذيب أو يتأين. مثال ذلك إذابة ثاني اكسيد الكبريت، الأمونيا ثالث اكسيد الكبريت ، الكلوريد،

البروميد، كلوريد هيدروجين ، ثاني اكسيد النتروجين في الماء فنجد انحرافا عن قانون هنرى وعلي ذلك لو أن كمية من غاز تكون موجودة في محلول في حالة حرة أو مرتبطة ، فمن الملاحظ ان هذه الكمية تزيد في نسبة ضغط الغاز كما هو مطلوب في العلاقة (1) . وذوبانية أي غاز في سائل تقل مع زيادة درجة الحرارة كما وجد من معادلة هنري، كذلك نفس الغاز يهرب من الغاز عند غليان السائل وهذه ليست حقيقة يمكن تطبيقها علي كل الغازات، حيث يوجد بعض الغازات تذوب في السائل عند درجة حرارة عالية ومن أمثلته غاز كلوريد الايدروجين وليس من السهل إخراجه من السائل بواسطة التسخين. حيث يزداد تركيز يد كل في السائل بالتسخين ونحصل في النهاية علي تركيز قدره 20٪.

أ – محاليل السوائل في السوائل : Solution of liquids in liquids

محاليل السوائل يمكن أن تقسم الي ثلاثة مجموعات

أنظمة السوائل في السوائل

نظام (1)	نظام (2)	نظام (3)
محاليل لها صفة الاذابة الكاملة بجميع النسب كما في إذابة بنزين – طولوين او الماء في الكحول.	محاليل لها صفة الاذابة الجزئية مثل الفينول في الماء ، الانيلين والهكسان	محاليل لها صفة عديمة الاذابة عمليا مثل البنزين – ماء ، كيروسين – ماء.

نظام واحد – محاليل ذات إذابة كاملة : Completely miscible liquids

المخاليط المزدوجة للمركبات المذابة كاملا . تنقسم الي قسمين محاليل ميثالية ، محاليل غير ميثالية .

المحاليل الميثالية :

يعرف المحاليل الميثالية الذي لا تتغير صفاته الفيزيائية أو الكيميائية عند كل الظروف من الحرارة والضغط والتركيز " أي أن $a_A = X_A$, $a_B = X_B$ ويعرف ثيرموديناميكا انه في تكوين المحلول الميثالي لا يحدث تغيير في الانثالبي او الحجم .

أي أن : $\Delta V = 0$, $\Delta H = 0$

والضغط البخاري للمحلول يعطي صورة مبسطة حول سلوكه بالإضافة إلى تلك الصفات الثيرموديناميكية . ولهذا السبب نحن الآن نراعي الضغط البخاري لكل من المحلول الميثالي والحقيقي .

الضغط البخاري للمحلول المثالي : Vapour pressure of ideal solutions

نعتبر السائل A والسائل B يذوبان مع بعضهما بكل النسب ليكونا محاليل ميثالية وهما محلولان غير اليكتروليتين ومتطايران وقد وجد عمليان ان الضغط البخاري لكل مركبة علي حدة في المحاليل الميثالية يتناسب مع النشاطية (الفعالية) (a) وحيث ان المحاليل ميثالية فإن $a_A = X_A$ وكذلك $a_B = X_B$. ولهذا .

$$P_A \propto X_A \quad \text{or} \quad P_A = P_A^o\ X_A \qquad -2$$

$$\text{and} \quad P_B \propto X_B \quad \text{or} \quad P_B = P_B^o\ X_B \qquad -3$$

حيث كلا من P_A, P_B هما الضغط البخاري للسوائل النقية A, B علي التوالي . والمعادلتين 3,2 هما لقانون راؤولت الذي ينص علي "الضغط البخاري لأي مركبة متطايرة لمحلول تكون مساوية للضغط البخاري للمركبة النقية مضروبة في الكسر المولي لنفس المركبة في المحلول".

هذه المحاليل التي تطيع قانون راؤولت تعرف بالمحاليل الميثالية ومجموع الضغط الكلي P لمثل هذه المحاليل تبين من قانون دالتون للضغوط الجزيئية .

$$P = P_A + P_B$$

$$= X_A P_A^o + P_B^o\ X_B \qquad -4$$

بينما $X_A = 1 - X_B$ فان معادلة (4) تكتب

$$P = (1 - X_B)\, P_A^o + X_B\, P_B^o = (P_B^o - P_A^o)\, X_B + P_A^o \qquad -5$$

فعند درجة حرارة معينة فإن تكون ثابتة . اذا برسم P مقابل X_B نجد أنها تعطي خط مستقيم علي $P = P_A^o$, P_B^o = عند $X_B = 0$.

ملاحظة: النشاطية أو الفعالية (a) لها علاقة بالتركيز الكلي (m) ومعامل النشاطية (ν) أي أن العلاقة بين (m, a and ν) تكون $a = \nu m$ للمحلول الميثالي $\nu \to 1$ لذا "a = m".

في الشكل (2) الخط المستقيم الثقيل لهذا الرسم يبين المجموع الكلي للضغط للمحاليل الميثالية علي الخط المستقيم الذي يربط P_A^o , P_B^o .

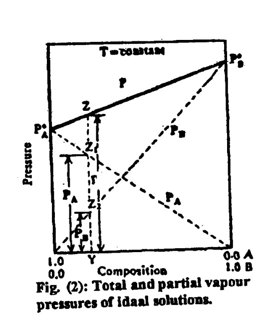


Fig. (2): Total and partial vapour pressures of ideal solutions.

بمعنى مجموع الضغط البخاري هو بين المكونات وهي في حالة نقية . والمعادلة (3,2) للضغوط الجزئية للمكونات الجزئية للمحلول وهما يتغيران خطيا $P_A = P_A^o$ و $P_B =$ P_B^o عند $P_B^o = 0$ الي $P_A^o = 0$ ، $P_B = P_A^o$ عن $P_B^o = 1$ ومجموع الضغط مساويا لمجموع الضغوط الجزيئية الواقعة على كل التركيزات (Intermediate concentration) الوسيطة بين المادة الأصلية والمادة النهائية . والشكل (2) يوضح الضغط الجزئي لكل مادة للمحلول الميثالي لكل مكونة أقل من الضغط البخاري للمادة في حالة نقية . وعندما يكون المحلول مخفف جدا فإن قانون راؤولت يطبق غالبا علي الذيبات .

$$P_{solvent} = X_{solvent} \times P^o_{solvent}$$

مثال : الضغط البخاري للمركبات رابع كلوريد الكربون (CCl_4) ، رابع كلوريد السيليكون (SCl_4) عند درجة حرارة 20م . هما 114.9 ، 238.3 مم علي التوالي . ولو ان الكسر الجزئي 0.52 لرابع كلوريد الكربون . احسب مجموع الضغط البخاري لهذا المخلوط مع اعتبار ان كلا منهما ميثاليا

الحل

الكسر الجزئي لرابع كلوريد الكربون $X_A = 0.25$

الكسر الجزئي لرابع كلوريد السيليكون $X_B = (1 - 0.52) = 0.48$

The partial pressure are

$$CCl_4\ (P_A) = X_A P_A^o = 0.52 \times 114.9 = 59.7\ mm$$

$$SiCl_4\ (P_B) = X_B P_B^o = 0.48 \times 238.3 = 114.4\ mm$$

$\therefore$ The total vopour pressure $P = PA + PB$

$$= 59.7 + 114.4 = 174.1\ mm$$

مثال : الضغط البخاري عند 40°C لمحلول يحتوي علي 3.0 mol من الهبتان ، 5.0 mol من الأوكتان (بفرض مخلوط ميثالي) ؟ إذا علم أن الضغط البخاري 0.121 atm للأول والثاني 0.041 atm .

الحل

عدد المولات الكلية $= 5 + 3 = 8$

$$X_{heptone} = \frac{3}{8} = 0.375$$

$$X_{octane} = \frac{5}{8} = 0.625$$

الضغط البخاري هو

$$P_{total} = X\,P°(heptane) + X\,P°\,(octane)$$
$$= 0.375 \times 0.121 + 0.625 \times 0.041$$
$$= 0.071\ atm.$$

مثال : أحسب الضغط البخاري 1.0 m لمحلول غير متطاير ، لمذاب غير متفكك في الماء عند 50°C (بفرض التكوين ميثاليا) . إذا علم أن الضغط البخاري عند هذه الدرجة 0.122 atm .

الحل

الكسر المولي للماء في 1.0 m محلول هو 0.982 كما ذكر سابقاً .
ويكون الضغط البخاري لهذا النوع هو :

$$P_{total} = X\,P°(H_2O) = 0.982 \times 0.122$$
$$= 0.120\ atm$$

2 – المحاليل الحقيقية (غير ميثالية) : 2- Non-ideal solutions

المحلول الغير ميثالي هو الذي يكون فيه النشاطية (الفعالية) ليست مساوية لكسره الجزئي عند أي تركيز ، حرارة ، وضغط ، أي أن $a_B \neq X_B$, $a_A \neq X_A$ وزيادة علي ذلك لهذا المحلول يكون مصحوبا بالتغير في الحجم والانثالبي $\Delta H \neq 0, \Delta V \neq 0$. مثل هذه المحاليل لا تطيع قانون راؤولت عند أي تركيز أو حرارة أو ضغط .

الضغط البخاري للمحاليل الحقيقية : Vapour pressure of real solutions

ازواج قليلة للمحاليل الذائبة تطيع قانون راؤولت في كل خطوة من التدرج التام للتركيزات ، مثل هذه الأزواج ماء – ميثانول ، ماء – إيثانول ، رابع كلوريد الكربون – الهكسان الحلقي ، بنزين – طولوين برسم ذلك في الشكل (3) لمزدوج من ايثلين ثنائي البروميد – بروبالين ثنائي البروميد عند درجة حرارة 358.2 فهرنيت كيفما معظم الأنظمة لا تطيع قانون راؤولت إما اكبر أو أقل درجة معتمدة علي طبيعة السوائل والحرارة .

وطبيعة هذا الانحراف من قانون راؤولت يمكن مشاهدته في الأشكال (4،5) رسمت هذه الأشكال للضغط البخاري والضغط الجزئي لسوائل ذو الأنظمة المزدوجة (الثنائية)

مقابل كسرها المولي . شكل (4) يبين نظام مكون من – ميثيل الدهيد (methylal) – ثاني كبريتيد الكربون والذى له انحـراف موجـب عـن قـانون راؤولت حيـث منحنـى الضغـط البخاري يأخذ قيمة أعلى وتكون أعلى من الضغط البخاري لكلا السائلين في الحالة النقية. وبالعكس في شكل (5) كما في السائلين اسيتون – كلوروفورم حيث لها انحراف سالب عن قانون راؤولت والضغط البخاري للمحلول المزدوج يمر خلال قيمـة أدنـى ويكـون أقـل مـن الضغط البخاري للمركبتين وهما في حالة نقية .

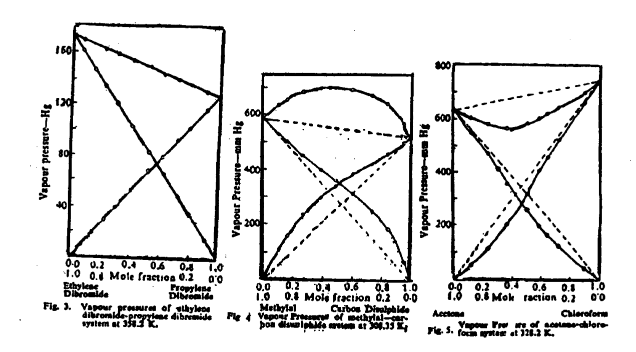


Fig. 3. Vapour pressures of ethylene dibromide-propylene dibromide system at 358.2 K.

Fig 4 Vapour Pressures of methylal—carbon disulphide system at 308.35 K

Fig. 5. Vapour Pressure of acetone-chloroform system at 328.2 K.

نظرية التقطير الجزئي للمحاليل الثنائية المذابة
Theory of fractional distillation of binary miscible solution

يمكن فصل السوائل التي تذوب بجميع النسب بواسـطة التقطـير التجزيئـي لوجـود اختلاف بين السائلين في نقطة الغليـان . نـرى مـن الاشـكال المرسـومة لثلاثـة أنـواع مـن المحاليل المختلفة . طبيعيا يوجد اختلاف في سلوك السوائل مـع ثبـات ضغـط التقطـير . ولهذا فإن دراسة منحنيات الحرارة مقابل التركيب تكون مهمة لفصلـها بواسـطة التقطـير التجزيئي . حيث يوجد ثلاث منحنيات للحـرارة مقـابل الـتركيب وسـوف نتنـاول هـذه الأنواع الثلاثة في الدراسة .

النوع الأول (I) : نفترض مخلوط سائل له التركيب L_1 ثم سخن هذا المخلوط عند T_1 شكل (6) . من الشكل نلاحظ أن البخار يأخذ تركيب النقطة (V_1) واعطيت هذه النقطة برسم خط عند T_1 . يدخل البخار في عمود التجزئة ويبرد حتى درجة حرارة T_2 .

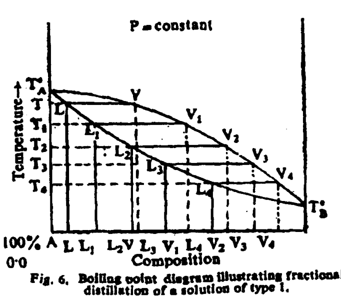


Fig. 6. Boiling point diagram illustrating fractional distillation of a solution of type I.

وعند الحرارة T_2 نجد مخلوط غير متجانس سوف ينفصل خارجا الي السائل L_2 ويعود التركيب L_2 الي الدورق والضغط البخاري للتركيب V_2 . هذا البخار سوف يمر لأعلى عمود التجزئة . ثم يكثف او يبرد الي درجة الحرارة T_3 الذي سوف ينفصل الي السائل L_3 . وبالتسخين والتبريد مرة تلو الاخري فإننا نحصل علي فصل لسائل 100٪ للسائل A أو السائل B . كما نلاحظ النوع الأول لهذين المركبين أن إنحراهما عن قانون راؤولت بسيط جدا أو أنهما يتعبان قانون رؤولت ثم يمكن فصلها بواسطة التقطير التجزيئي الي مكونات نقية .

النوع الثاني (II) : شكل (7) لو ان محلول معين له تركيب L_1 فأول جزء للضغط البخاري يتخذ له تركيبه V^1 مقرب الي النقطة C وباستمرار عمليات التقطير فان نفس الخطوات سوف تستمر كما جاء في متابعة تقطير النوع الأول مبينا ان في النهاية المتبقي المركب النقي A^o والذى له درجة غليان $T^o{}_A$ وعلي الناحية الأخرى . لو أن نقطة البخار (V_1) كثفت وقطرت عند ثابت التقطير البخاري C_1 . وعند هذه

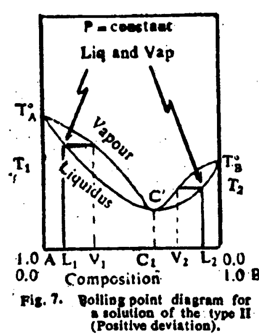
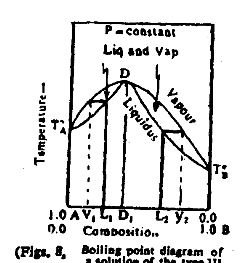


Fig. 7. Boiling point diagram for a solution of the type II (Positive deviation).

النقطة بالتقطير المستمر لا نحصل علي تقطير او فصل للمركبتين . اذا أي مخلوط للنـوع II يأخذ التركيب بين B, A سوف ينفصل بواسطة التقطير التجزيئي فقط من المتبقي للمركب النقي والمتبقي من نهائي التقطير ذوي التركيب C_1 لا يعطي مركب نقي للمادة B حيـث أن درجة المادة النقية B أعلى من التركيبية (C) .

وعلى العكس ، المخلوط له التركيب L_2 بين C_1 و B قطر عنـد حـرارة T_2 . سـوف يعطي الضغط الجزئي عند V_2 . بمعنى أنه غنى بالمخلوط الثابت الغليـان C . وباسـتمرار عملية التقطير في المتبقي فإننا نصل الي تركيبة غنية بالمادة (B) بينمـا التقطـير في النهايـة سوف يصل للمادة ثابتة الغليان للمخلوط (C) . نستنتج من كل هذه المخـاليط مـن اليمـين للمخلوط الثابت الغليان ، فالمادة النقية (B) سوف نحصل عليها في المتبقي والمادة (C) في التقطير والمادة A لا يمكن الحصول عليها .

النوع الثالث (III) : وسلوك المخلوط للنوع الثالث في عملية التقطـير تشـبه لنفـس ماجاء في عملية التقطير للنوع الثاني (II) الا أنه يوجـد اختـلاف فقـط في الكميـة المتبقيـة تميل الي أعلى كما جاء في الشكل (8) . أي عند هذه النقطة فإن درجة الغليان لها قيمة أعلى من كل مـن درجتـى غليـان المركـب A والمركـب B وهما في الحالة النقية ولو بدأنـا بتركيبـه معينـة عند النقطة (L_1) بين (A, D_1) . فـان التقطـير سوف يكون عند (V_1) سوف يعطي ويكون غني بالمادة (A) ، بينمـا المتبقـي سـوف يتحـرك الى D_1 ويقترب منه . وبإعادة التقطـير للبخـار مـرة أخري فإننا نصل في النهاية لمركب نقي من (A) والمخلوط الذى يبـين D_1, B ، ذى التركيبـة .



(Figs. 8, Boiling point diagram of a solution of the type III (Negative deviation).

L_2 فبالتقطير يعطي بخار له تركيبـة V_2 غنيـة بالمـادة (B) اكـثر مـن ذي قبـل أي مـن المحلول وبالتكثيف نحصل علي تركيبة (V_2) قريبة من المركب (B) وغنية به ، وتركيبه المتبقي تنحرف ناحية النقطة D_1 وتصل إليه . بينما بإعـادة التكثيـف مـرة أخـري فإننـا نصل لمادة نقية من (B) .

المخاليط الازوتروبية : Azeotropies or azeotropic mixtures

توصف المخاليط ذات درجة الغليان الثابتة " المخاليط التي لها درجات غليان في الحالة السائلة مساوية لدرجة غليانها في الحالة البخارية) تسمى بالمخاليط الازوتروبية . بمعنى عند تكثيفها تعطي نفس التركيب وهي في الحالة البخارية . وعليه لو تغير الضغط، اذا كلا من نقطة الغليان والتركيب للمخلوط الازوتروبي سيتغير . وبالتالي ، المخلوط الازوتروبي مركب غير محدد وتركيبه يجب ان يظل ثابت علي مدي درجات من الحرارة والضغط . التركيب ونقطة الغليان لبعض المخاليط الازوتروبية عند ضغط 760مم زئبق مدون في الجدول التالي جدول رقم (2) .

جدول (2) تركيب ونقطة الغليان لمخلوط ازوتروبي (ضغط جو 7600مم زئبق)

	(A)	(B)	نقطة غليان (C)	وزن المركبة في المخلوط
مخلوط ازوتروبي، درجة غليان عالية	ماء	كلوريد ايدروجين	108.5	79.76
	ماء	حمض نتريك	120.50	68.00
	بيريدين	حمض فورميك	149.50	82.00
	كلور فورم	اسيتون	64.70	80.00
	حمض خليك	بيريدين	139.70	35.00
	حمض خليك	4,1 دايوكسان	119.50	77.00
مخلوط ازوتروبي درجة غليان ادني	ماء	ايثانول	78.15	04.40
	رابع كلوريد الكربون	ميثانول	55.70	79.40
	ثاني كبريتيد الكربون	اسيتون	39.25	76.00
	ايثانول	بنزين	67.80	32.20
	بيريدين	ماء	92.60	57.00
	ثاني كبريتيد الكربون	استر	46.10	97.00

فصل المخلوط الازوتروبي : المخلوط الازوتروبي يمكن فصله فقط الي مكوناته بالوسائل الكيميائية أو الفيزيائية . نقترح . الجير يمكن استخدامه لسحب الماء من مخلوط ماء – ايثانول الازوتروبي لتحضير الايثانول المطلق . طريقة متعاقبة في تحضير الكحول المطلق نضيف بنزين سنحصل علي مخلوط ازوتروبي جديد ذو أقل درجة غليان من المخلوط الازوتروبي ويقطر بعد ذلك ، حيث نحصل علي مخلوط ازوتروبي جديد له درجة غليان أدنى لكل المواد الثلاثة المتكونة في المخلوط (ماء– ايثانول – بنزين) ثلاثية ، أول التقطير يقطر جيدا في هذا المخلوط الثلاثي يفصل كل الماء . وثاني جزء في التقطير في

المخلوط الكحولي والبنزين ، فصل كل البنزين المتبقي وآخر في هذه المجموعة الكحول المطلق المتبقي في الدورق .

والطريقة الفيزيائية لفصل المخلوط الازوتروبي أننا نجرى تجزئة متعاقبة ودورية أو إضافة مادة عديمة الذوبان . وإنه من المهم ملاحظة بعض التطبيقات للمخلوط الازوتروبي .

1 – مخلوط يد كل + ماء يعطي عن 108.5م وضغط جو 760مم زئبق ويحتوي على 20.44٪ يد كل المتكون (المحضر) . لتحضير محلول قياسي معلوم الحجم يخلط حمض الهيدروكلوريد والماء . الكمية المضافة من الماء تعتمد على ضغط التقطير . والتركيز لهذا الحمض في المخلوط يتراوح من 20.31 الي 20.24 عند ضغط 730 مم زئبق و 760 مم زئبق علي التوالي .

2 – مبدأ التبخير الازوتروبي يستخدم في تحكم درجة الحرارة بواسطة النتح . حيث النتح المخلوطي 99٪ ماء ، 1٪ أحماض دهنية ، حيث له درجة غليان أقل بكثير من مكوناته وعليه يمكن تبخيره .

عمود التجزئة : The fractionating column

العمليات المستخدمة لفصل المخاليط بواسطة التقطير هي في حد ذاتها معقدة وصعبة لأن كل تجزئة سوف تتطلب فصل البخار من المحلول بواسطة التكثيف يتبعه إعادة تقطير في عملية غير مستمرة . فبدلا من ذلك الفصل المبذول في العمليات المستمرة يسمي بالتقطير التجزيئي باستخدام جهاز كالمبين في الشكل (9) والذي يعرف بعمود التجزئة . وهذا الجهاز يتكون من ثلاث أجزاء رئيسية (جزء تسخين S) ، عمود F الذي يتكون من سلسلة أطباق P ومكثف C .

يسخن المخلوط أولا للتقطير ويدفع داخل الأنبوبة E الي واحد من هذه الأسطح فوق سطحين من الأطباق . الأسطح السفلي نجد السائل يقابل البخار المتحرك لأعلى من خلال أغطية الفقاقيع . وهذه الأغطية يتراوح عددها من 6 الي 7 وقد جمعت هذه الأغطية لخروج الفقاقيع منها خلال سطح السائل قبل هروبها . في هذه العملية بعض من المركبات الأقل تطايرا يكثف البخار الخارج . والجزء الأكثر تطايرا يكثف السائل الخارج . والبخار المرتحل الي الأطباق العليا خلال الطبق 3 و 4 يكون غني بالمكونات الاكثر تطايرا عن الاطباق الادني ، بينما السائل الذي يمر الي الاطباق الادنى من الطبق رقم (5) يكون غني بالمكونات التي أقل تطايرا عن الذي أعلى منه وهكذا . وعموما فإن الأطباق (P) التي في العمود تعمل كما لو كانت جهاز تقطير ثابت مصغر .

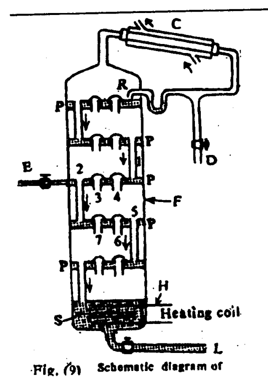
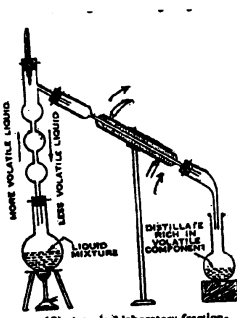


Fig. (9) Schematic diagram of

ولعمل أفضل في التقطير فإنه يجب العمل علي زيادة أسطح الاطباق حتي تصل عمود تجزئة ذات أمكنة عالية في التقطير . وفي النهاية فإن الأقل تطايرا من المركبات يصل في النهاية الي القاع في العمود والذي يرمز له بالرمز (S) ثم يسحب من الفتحة (L) اسفل الجهاز شكل (9) . بينما الأكثر تطايرا فإنه يخرج من أعلى قمة العمود . البخار الغازي سوف يكثف بالمكثف (C) حيث تحدث إسالة لهذا الغاز . بعض من هذه السوائل تسحب خلال الفتحة D . والبعض الآخر يمر خلال الفتحة R الي الجهاز مرة أخري تحفظ ولحفظ كمية مكثفة نقية في الجهاز فوق أسطح الأطباق حتى تحفظ هذه الأطباق من التلف ولعدم سداد فتحات العيون الخاصة بالفقاقيع .

عمود التجزئة المعملي: Laboratory fractionating column

مثل هذه الأعمدة التي تستخدم في المعمل لعمليات التجزئة او الفصل كثيرة التشكيل. الأساس في مكونات مثل هذه الأعمدة مكونة من أنبوبة طويلة بها انتفاخات وفى نهايتها فتحات (هذه الانتفاخات بصلية الشكل).



(Fig. 10) A typical laboratory fractionating column.

وعمود التجزئة يكون محكم في رقبة دورق التقطير ، حيث بخار غليان السائل يمر أعلى من خلاله ويسحب الي المكثف . وعلى العموم يوضع في نهاية عمود التجزئة الطويل ترمومتر لقراءة درجة غليان السائل المراد تقطيره كما هو مبين في الشكل (10) . وفي نهاية عمود التجزئة أيضا بفصل المكثف بالعمود . وفي نهاية المكثف من النهاية الأخرى دورق لاستقبال البخار المكثف الأكثر تطايرا .وعمل هذه التجربة أن البخار الأكثر تطايرا هو الذي

يمر من خلال عمود التجزئة أما الذي أقل جزئيا في التطاير فيحدث له تكثيف ليرجع مرة أخري الي دورق أسفل . حيث نلاحظ أن كل انتفاخ في العمود تمثل في حد ذاته وحدة تكثيف مستقلة بذاتها . معتمدة أساسا علي درجة الغليان للسائل .

ب – سوائل جزئية الامتزاج: Partially miscible liquids

لقد شرحنا فيما سبق السوائل المثالية والتي تذوب بكل النسب مثل ماء + ايثانول (كل منهما قوى القطبية) وكذلك (البنزين – رابع كلوريد الكربون) و (كلاهما عديمي القطبية) . وعلى الناحية الأخرى يوجد سوائل مختلفة القوة الجزيئية مثلا واحد قطبي والآخر عديم القطبية ، وبالتالي فإن الذوبانية ربما تكون جزئية (Partially) . والضغط البخاري الجزئي لمثل هذه المحاليل تكون موجبة الانحراف بشدة عن قانون راؤولت . أي بتوالي عملية الإضافة من واحد الي آخر ، تكون نسبة الذوبانية بينهما جزئية وتصل الي نهايته بعدها تكون الذوبانية غير ممكنة ، الأمر الذي يؤدي الي وجود سطحين منفصلين . وتسمي أسطح المحاليل في حالة الاتزان بالمحاليل المتبادلة (Conjugate solutions) . حيث الضغط البخاري لها عند الاتزان لها نفس الضغط البخاري (مجموع ضغط المحلولين) وتتغير هذه النقطة الاتزانية بتغير درجة الحرارة ومن أمثلة ذلك ، فينول ، ايثر ، أنيلين ، أميل ، بيوتيل مع ماء وأنيلين مع هكسان . ثاني كبريتيد الكربون مع كحول ميثيلي .

كما يوجد ثلاثة أنوع من أنواع هذه المحاليل . وسوف ندرس تأثير درجة الحرارة علي هذه الأنواع الثلاثة .

1 – أنظمة أنيلين – ماء : The aniline – water system

عند إضافة كمية بسيطة من الأنيلين الي كمية معلومة من الماء عند درجة الحرارة العادية (درجة حرارة الغرفة) ويرج المخلوط ، نلاحظ ذوبان الأنيلين في الماء مكونا سطحا واحدا .وعليه عند إضافة كمية كبيرة من الأنيلين تضاف مرة أخري الي الماء ، نلاحظ تكوين سطحين ، السطح الأعلى هو الأنيلين مكونا نسبة من الأنيلين مذابة مع سطح الماء والنسبة الأخرى عبارة عن سطح للأنيلين نفسه . وباستمرار الإضافة من الأنيلين فإنه يؤدي السطح الغني بالماء يقلله في الحجم حتي عدم ظهوره ، تاركا سطح واحد فقط للسائل عبارة عن ماء في الأنيلين عند ثبوت الحرارة ، بإضافة أي من الأنيلين أو الايثير

الى الماء فإنه فقط يغير في نسبة الحجوم ولكن لا يغير تركيبها . وبإرتفاع درجة الحرارة فإن التداخل التبادلي للإذابة يزداد وعند الوصول الي درجة حرارة 167°م فان سطحي السائلين لهما نفس الشكل ومتماثلين مؤديا الي السائلين مذابين كاملا .

شكل (11) يبين تداخل الاذابة للماء (قطبي) والأنيلين غير قطبي) مع التغير في درجة الحرارة . المنحنى ACB المعطي لدرجة مقدارها (t°C) ، النقطة (X) تشير للنظام في حالة منطقة ذات سطحين (محاليل متبادلة) (conjugate solutions) . لها نفس التركيبية (L_2, L_1) ، الرمز L_2 حاوى للماء بكمية أقل (الأنيلين أكثر). خارج هذا الإطار (ACB) من الشكل فإن المحلولين في إذابة كاملة ويكونا سطحا واحدا . كل التركيبات بين الماء النقي و L_1 تنتج محلول غير مشبع للأنيلين في الماء ، وعلي كل التركيبات بين L_2 والأنيلين النقي تنتج محلول غير مشبع للماء في الأنيلين . وفي داخل الاطار (ACB) فإننا نجد كل من الماء والأنيلين ليكونا سطحين منفصلين . والمنحني يبين عند ارتفاع درجة لنقطة معينة (C) علي الشكل . لدرجة الحرارة (t_c) عند النقط (C) تعرف درجة الحرارة الحرجة .

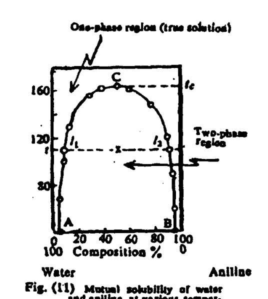


Fig. (11) Mutual solubility of water and aniline at various temper-

والجدول (3) يبين درجة الحرارة المقابلة للتركيبية معبرا عنها النسبة بالوزن عدد من الأنظمة .

النظام		درجة الحرارة الحرجة	التركيب	
A	B	(°C)	A%	B%
أنيلين	هكسان	59.60	52	48
بنزين	الكبريت	163.00	35	65
ميثانول	هكسان حلقى	49.10	29	71
ميثانول	ثاني كبريتيد الكربون	45.50	20	80
ماء	أنيلين	167.00	42	58

2 – أنظمة ثلاثي ايثايل امين – ماء: ii – The triethylamine – water system

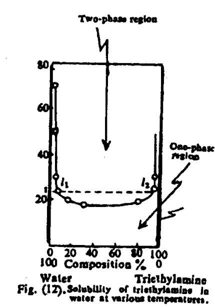


Fig. (12). Solubility of triethylamine in water at various temperatures.

تأثير الحرارة علي الإذابة المتبادلة لمركب ثلاثي ايثايل أمين وماء يمكن مشاهدته في الشكل (12) . نلاحظ أن كلا من السائلين تامى الامتزاج في المرحلة ما قبل درجة حرارة 18.5°م ، وتقل درجة الامتزاج للسائلين وتنفصل الي سطحين . وعليه عند t°C مثلا – المحلول L_1 نسبة ثلاثي ايثايل أمين في الماء تكون في حالة الاتزان تكون بنفس القدر L_2 نسبة الماء في ثلاثي ايثايل امين . الدرجة التي عندها السائلين يصبحان مزجهما تام تسمى في هذه الحالة درجة الحرارة الحرجة الأدنى كما في مثل هذا النظام .

3 – نظام نيكوتين – ماء: iii – The nicotine– water system

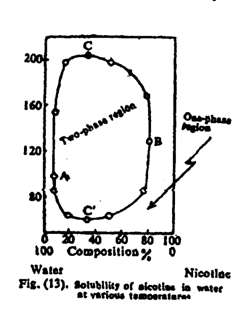


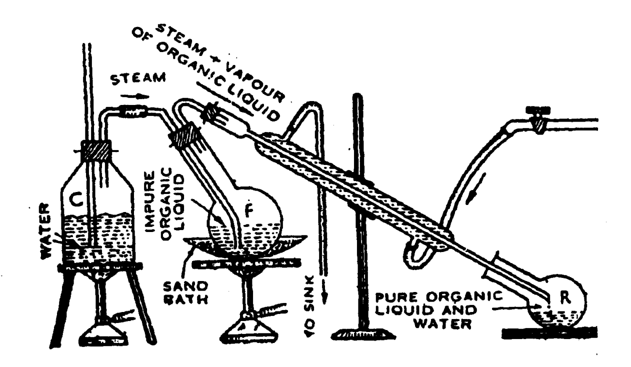
Fig. (13). Solubility of nicotine in water at various temperatures

في نظام نيكوتين – ماء يكتسب النظام اثنين من درجة الحرارة الحرجة . درجة حرارة عظمى ودرجة حرارة أدنى كما هو مبين بالشكل (13) . في المنطقة المغلقة نجد أن المادتين جزئية الامتزاج . ودرجة الحرارة الحرجة كما هو مشار إليها بالرمز (C) هما 208°م ، 60.8°م والتركيب المقابل لـ (C,C`) عند نسبة تركيب 34٪ نيكوتين . عند الرمز (A) درجة الحرارة 94 – 95°م . أقل كمية نيكوتين مذابة في الماء، بينما يكون الماء يكون أقل ذوبانية في النيكوتين عند 129 الي 130°م النقطة (B) .

جـ- السوائل عديمة الامتزاج: C – Immiscible liquids

السوائل عديمة الامتزاج هي السوائل التي لا تمزج ببعضها في جميع النسب ، بمعنى إضافة سائل الي سائل في جميع الاضافات ليس لها تأثير علي عدم الذوبانية مثل

هذه الأنواع . (ماء – زئبق) ، (ثاني كبريتيد الكربون – ماء) حيث ان كل سائل له ضغط بخاري لا يعتمد أي منهما علي الآخر . ومجموع الضغط البخاري في هذه الحالة مساويا لمجموع الضغوط للسائلين كل علي حده . وطبقا لقانون دالتون فإن , $P = P_A^o + P_B^o$ حيث (P) مجموع الضغط الكلي ، بينما هي الضغط البخاري للسائل A, B علي التوالي . والمخلوط لها يغلي عندما يكون P_A^o , P_B^o الضغط البخاري للمخلوط مساويا للضغط الجوي ، وعليه فان الضغط البخاري للمخلوط هو مجموع الضغط البخاري للمكونات . وبالتالي فان درجة الغليان للمخلوط تكون أقل من أي مكون . مثال ذلك عند ضغط خارجي 734م زئبق نجد الماء يغلي عند 99°م ، الكلور بنزين يغلي عند 131°م ولكن المخلوط الكلي يغلي عند 91° م عند نفس هذه الدرجة من الضغط . وأيضا لا يوجد تغير في مجموع الضغط البخاري عند أي درجة حرارة مع أي تغير في النسبة بينهما. ولفصل مثل هذه الأنواع يستخدم الجهاز شكل (14) ويتكون من غلاية (C) والبخار المعجل من الغلاية ينقل الي دورق كبير (F) يحتوي علي المخلوط المراد فصله . هذا الدورق الكبير متصل بمكثف خارجي (ليبيج)، والبخار المكيف يجمع في دورق مستقبل (R) أخيرا يعطي مكون نقي الذي يجب فصله بواسطة قمع فصل من الماء الذي يأتي معه ويخفف بعد ذلك ويعاد تقطيره مرة اخرى .



كمية الماء والمادة يمكن حسابها . بفرض ان نقطة الغليان للمحلول والضغط البخاري للمكونات هما P_A^o , P_B^o . فلو فرض ان X_A, X_B الكسر المولي للمكونين في منطقة البخار وعليه فإن

$$P_A^o = X_A P \quad -6$$

$$P_B^o = X_B P \quad -7$$

حيث أن (P) مجموع الضغط الكلي وبقسمة المعادلة (6) علي (7) نحصل علي

$$\frac{P_A^o}{P_B^o} = \frac{X_A}{X_B} \quad -8$$

وحيث أن $\frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_B}{n_A + n_B}$ حيث أن (n_A, n_B) هما عدد المولات للمادة (A, B) عند أي حجم للبخار وبالتعويض في المعادلة (8) نحصل علي :

$$\frac{P_A^o}{P_B^o} = \frac{n_A}{n_B} \quad -9$$

وبما أن $n_A = \frac{w_A}{M_A}$, $n_B = \frac{w_B}{M_B}$ حيث w_B, w_A هما الاوزان لكل من B, A في أي حجم M_b, M_A الاوزان الجزيئية علي التوالي . وتصبح المعادلة (9)

$$\frac{P_A^o}{P_B^o} = \frac{w_A\ M_B}{w_B\ M_A} \quad -10$$

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{M_A\ P_A^o}{M_B\ P_B^o} \quad -11$$

والمعادلة (11) تعطي علاقة مباشرة للأوزان للمكونات المقطرة من الأنظمة الثنائية من السوائل عديمة الامتزاج للاوزان الجزيئية والضغوط البخارية للمواد المكونة النقية . وأيضا لحساب الوزن الجزئي التقطير البخاري يفضل العمل به للتقطير العادي في الصناعة والمعامل لهذه الأغراض .

1 – لتنقية السوائل العضوية عندما تكون الشوائب الموجودة صعبة الازالة بالطرق الأخري.

2 – لاستعادة السوائل العضوية القابلة للتحلل عند تسخينها عند درجة الغليان العادية.

مثال : مخلوط من الكلوروبنزين والماء يغلي عند 90.3°م وضغط 740.2 مم زئبق . علما بأن الضغط البخاري للماء عند هذه الدرجة يساوي 530.1 مم زئبق أوجد نسبة الماء في الكلور وبنزين في التقطير .

M.wt of H_2O = 18

M.wt of Cl-benzene = 112.5

V.P. of water = 530.1 mm

V.P. of Cl-benzene – (740.1 – 530.1) = 210 mm.

وبالتعويض بهذه القيم في المعادلة (10) نحصل علي :

$$\frac{\text{weight of chlorobenzene}}{\text{weight of water}} = \frac{210 \times 112.5}{530.1 \times 18}$$

$$= 2.47$$

∴ نسبة الماء الي المادة الأخرى (1 : 2.47) .

مثال : مركب (A) قطر عند درجة حرارة 95 °م وضغط جو 744مم والضغط البخاري للماء النقي 634 مم . وكانت نسبة المركب (A) 55٪ من المقطر . احسب الوزن الجزيئي له . .

M.wt of water = 18

V.P. of water = 634 mm

V.P. of comp. A = 744 – 634 = 110 mm

The vatio of weiglt 55/45

By subsbilurtiong int. Equation 10

$$\frac{55}{45} = \frac{110 \times M_A}{634 \times 18}$$

$$M_A = 127$$

محاليل الصلب في السوائل — Solution of solids in liquids

تعتمد إذابة وزنه من صلب في سائل علي طبيعية الصلب والسائل ودرجة الحرارة وعلي كمية صغيرة من الضغط علي النظام . كم يوجد نهاية محددة لذوبانية لكل صلب في أي سائل . والنقطة التي عندها لا يقبل السائل إذابة أي كمية من الصلب عند درجة

حرارة يسمى بالمحلول المشبع . والمحلول الذي يقبل أي كمية بزيادة من المادة الصلبة لاذابتها أكثر من المحلول المشبع يعرف بالمحلول فوق المشبع .

ويعرف الذوبانية للمادة بالمولال . "عدد المولات لمذاب التي تذوب في 1 ك جرام من مذيب عند درج ة حرارة معلومة . كما يوجد عدة طرف أخري للتعبير عن التركيز في المسائل منها النسبة المئوية ، وهو ما يسمي "بنسبة المادة المذابة بالوزن الي وزن المذيب " أيضا كما في هذه العلاقة $Wt\% \text{ of } B = \frac{P_A^o}{P_B^o} = \frac{w_B}{w_A + w_B} \times 100$ ويمكن الاستبدال عن الوزن بواسطة الحجم باستبدال الرموز من w الى V . ويوجد تعبير شائع لمعظم المعامل العلمية للتعبير عن التركيز وهو بالمولار ويعرف "بأنه عدد المولات للمذاب التي تذوب في واحد لتر من مذيب " ويعبر عن قانونه $M_B = \frac{n_B}{V\,litr}$. ويوجد تعريف لا يقل شأنها عن السابق وهو العياري وهو عدد الوزن المكافئ للمذاب في واحد لتر من مذيب ويعبر عنه بالرمز (N) حيث $N = \frac{No.equiv.}{V\,(litr)}$ الكسر الجزئ وهو ما يعرف بالكسر الجزئ للمادة مقسوما علي عدة مولات الكسور الجزيئية للمواد كلها في المحلول . وللتعبير بالقانون

$$X_A + X_B = \frac{n_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1$$

مثال : مخلوط لغازات يحتوي على 2.0 g من He , 4.0 g من O_2 فما هو الكسر المولي لكل منهما في المخلوط ؟

الحل

أولا : نوجد عدد المولات لكل مكون في المخلوط

$$\text{mole of He ?} = 2.0 \text{ g He} \left(\frac{1.\text{mole He}}{4.00\text{g He}}\right) = 0.50 \text{ mole He}$$

$$\text{mole of } O_2 \ ? = 4.0 \text{ g } O_2 \left(\frac{1.\text{mole} O_2}{32.0 \text{g} O_2}\right) = 0.125 \text{ mole } O_2$$

إذا

$$X_{He} = \frac{0.50}{0.50 + 0.125} = 0.80$$

$$X_{O_2} = \frac{0.125}{0.50 + 0.125} = 0.20$$

$$\therefore X_{He} + X_{O_2} = 0.80 + 0.20 = 1$$

وهذا يعني أن الكسر المولي لمركب عبارة عن النسبة لعدد المولات لهذا المركب الي العدد الكلي لمولات كل المواد الموجودة في المحلول .

مثال : كم عدد الجرامات لحمض النتريك التي يجب أخذها لتحضير 250 ml من 2.0 m HNO_3 . علما بأن تركيز الحمض 70% ، وكثافة الحمض 1.42 g/ml . ماهو الحجم الذي يستخدم أيضا ؟

الحلـــــ

المتطلبات التي يجب معرفتها هي

1 – بما أن المحلول المطلوب هو 2.0 M . جيب أن يوجد 2.0 ml من حمض النتريك في اللتر .

2 – الوزن الجزيئي لحمض النتريك هو 63.0 .

3 – كل 100 جرام من حمض النتريك الذي تركيزه 70٪ يوجد 70g من الحمض .

$$\text{g } HNO_3 = 0.250 \text{ soln } \frac{2 \text{mol} HNO_3}{1.0 \text{L soln}} \left(\frac{63.0 \text{g} HNO_3}{1 \text{mol} HNO_3}\right)$$

$$\left(\frac{100 \text{g conc.} HNO_3}{70 \text{g} HNO_3}\right) = 45.0 \text{ conc. } HNO_3$$

ثانيا :

$$\text{ml of } HNO_3 = 45.0 \; HNO_3 \left(\frac{1.0 \text{ml} HNO_3}{1.42 \text{g} HNO_3}\right)$$

$$= 31.7 \text{ ml of } HNO_3$$

وهذا يؤدي الي تعريف المولارية : عدد المولات لمذاب مذابة في لتر من محلول .

مثال : ماهى مولارية حمض HCl ، لو أن المحلول يحتوي ٪37 والكثافة 1.18 جرام/مل .

الحل

إذا علم أن الوزن الجزيئي للحمض (36.5) .

$$\text{mol of HCl} = 1 \times 10^3 \text{ ml}\left(\frac{1.18\,\text{g soln}}{1.\text{ml g soln}}\right)\left(\frac{37\,\text{g HCl}}{100\,\text{g soln}}\right)\left(\frac{1\,\text{mol HCl}}{36.5\,\text{g HCl}}\right)$$
$$= 12.0 \text{ mol HCl} = 11.96 \text{ mole HCl}$$

مثال : ماهي مولالية الجلوكوز $C_6H_{12}O_6$ ، نسبة ٪12.5 في الماء ؟ الوزن الجزيئي للجلوكوز هي 180 .

الحل

1 – المحلول الذي يحتوي ٪12.5 . 12.5g من الجلوكوز مذابة في 100 مل ماء أي المتبقي (– 100 + 12.5) = 87.5 g ماء .

2 – المولالية للجلوكوز.

$$\text{Mole } C_6H_{12}O_6 = 1000 \times \frac{12.5}{180} \times \frac{1}{\text{mol of soln}}$$
$$= \frac{1000}{87.5} \times \frac{12.5}{180} = 0.7936 \text{ mol.}$$

مثال : ماهو الكسر المولي لمذاب في 1 مول محلول مائي ؟

الحل

الوزن الجزيئي للماء 18 . ولكي نوجد عدد مولات الماء في 1000 g ماء

$$\therefore \text{mol of water} = \frac{1000\,\text{g}}{18\,\text{g}} \times \frac{1\,\text{mole}}{1} = 55.6 \text{ mol}$$

مجموع المولات الكلية

$$X_{sols} + X_{H_2O} = 1 + 55.6 = 57.6$$

$$\text{الكسر المولي للمذاب} = \frac{1}{56.6} = 0.018 \quad \left.\right\} \; 1.0$$

$$\text{الكسر المولي للمـــاء} = \frac{55.6}{57.6} = 0.982$$

مثال : ماهي مولالية 0.5 M لمحلول من السكروز $C_{12}H_{52}O_{11}$ في المـاء ؟ إذا علـم أن كثافة المحلول 1.064 g/ml والوزن الجزيئي للسكروز هي 342.3 .

الحلـــــ

يجب ان نستخدم الكثافة لإيجاد الكتلة لواحد لتر لمحلول

$$\text{g soln} = 1000 \text{ ml soln} \left(\frac{1.064 \text{g soln}}{1.0 \text{ml soln}} \right) = 1064 \text{ g.sol}$$

إذا لمحلول واحد لتر يحتوي علي ½ مول من السكروز وتكون الكتلة في واحد لتر هي :

$$\text{عدد الجرامات من السكروز} = 0.5 \times 342.3 = 171.2 \text{ g}$$

كتلة واحد لتر من المحلول تكون كالتالي

1064 gm step (1) – 171.2 (step 2)

= 893 g H_2O

وعليه تكون مولالية المحلول

$$\text{mol} = \frac{1000}{893} \times 0.5 = 0.560 \text{ mol}$$

منحنيات الإذابة Solubility curves

تعرف المنحنيات المرسومة بين الاذابية ودرجات الحرارة بمنحـني الاذابـة كمـا هـو ملاحظ من تأثير الحرارة علي ذوبانية المادة ، والشكل (15) يبين منحنيات إذابـة بعـض المواد. كما هو ملاحظ أن اتجاه منحني الذوبانية يعتمد علـي كميـة الحـرارة الخارجـة أو الممتصة عند إذابة كمية من مادة في كمية كبيرة من مذيـب . فمـثلا نـترات البوتاسـيوم ، كلورات البوتاسيوم ، نترات الرصاص . نلاحظ ذوبانها يزداد مـع زيـادة درجـة الحـرارة حيث تمتص حرارة . وبالنسبة لكلوريد الصوديوم في الماء نلاحظ أنه مـاص للحـرارة ومـع ذلك لا تعتمد الذوبانية علي الارتفاع في درجة الحرارة. مركب كبريتات الكالسيوم . تزداد

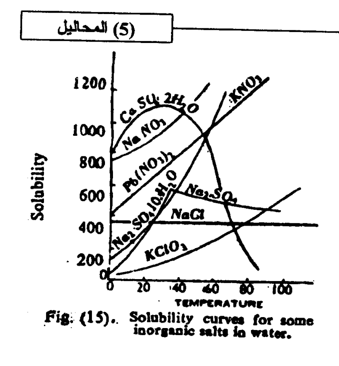


Fig. (15). Solubility curves for some inorganic salts in water.

الذوبانية مع زيادة الحرارة حتي قيمة معينة من التركيز والحرارة ثم بعدها تقل الذوبانية مع الارتفاع في درجة الحرارة حيث يحدث خروج حرارة ويوجد كسر في منحني اذابة كبريتات الصوديوم ليعطي قيمة عظمي ثم ينحرف بشدة حتي يتكون من مرحلتين المرحلة الأولي بين صفر ، 34 م – كبريتات الصوديوم المائية (المتميعة) تتبلور من المحلول المشبع وفوق درجة حرارة 34م ، يقل إذابة كبريتات الصوديوم المتبلرة حيث نجد أن كبريتات الصوديوم اللامائية تقل مع ارتفاع درجة الحرارة.

وفي الحقيقة وجود سطح صلب جديد يبين نقطة انتقال لتفاعل السطح . وأيضا كلوريد الحديديك ونترات الأمونيوم تكتسب نفس الأشكال من المنحنيات .

حرارة المحلول Heat of solution

قياسات الأذابة تبرهن علي طريقة أخرى لإيجاد حرارة محاليل الملح في الماء ولهذا الغرض يطبق قانون فانت هوف للذوبانية لتفاعل ثابت الحجم . ولنعطي هذا التعبير .

$$\frac{d(\ln S)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad -11$$

حيث (S) الاذابة بالمول ، (ΔH) – حرارة المحلول . وبتكامل هذه العلاقة بين حدود (S) من S_1 الي S_2 مقابل درجات T_1 الي T_2 علي التوالي نحصل علي

$$\int_{S_1}^{S_2} d(\ln S) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

بالرغم من ان ΔH لا تعتمد مع درجة الحرارة فإننا نحصل علي

$$\ln \frac{S_1}{S_2} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{R(T_2 \times T_1)}$$

$$\log \frac{S_1}{S_2} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{2.303 R(T_2 \times T_1)} \qquad -12$$

اذا من الممكن حساب حرارة المحلول للملح . لو عرفت الذوبانية عند درجات الحرارة المطلوبة . ففى العمليات الماصة للحرارة $S_2 > S_1$ و ΔH تصبح موجبة ، بينما في العمليات الطاردة للحرارة فإن $S_2 < S_1$ و ΔH تصبح سالبة .

مثال : وجدت إذابة كلوريد الصوديوم في الماء 70 و 200 جرام لكل 1000 جرام من ماء عند 10 ، 50 °م علي التوالي . احسب حرارة الذوبان لهذا الملح ، علما بأن $R = 8.31\ K^{-1}\ mole^{-1}$ ، بالاستبدال في العادلة رقم 12 نحصل علي :

الحل

$$\log \frac{200/18}{70/18} = \frac{\Delta H(323 - 283)}{2.303 \times 8.31 \times 323 \times 283}$$

$$0.4557 = \frac{\Delta H}{4350} = \Delta H = +\ 19.93\ Kj.$$

الخصائص التجميعية للمحاليل المخففة

Colligative Properties of Dilute. Solution

في هذا الجزء سوف نتتبع أربع خصائص للمحاليل المخففة والتي تحتوي علي مذابات غير تطايرية وغير اليكتروليتية وهي (a) الانخفاض في الضغط البخاري للمذيب (b) الارتفاع في درجة الغليان (C) الانخفاض في نقطة التجمد (d) الضغط الأسموزي (التبادلي) للمحلول هذه الصفات الأربع للمحلول تعرف بالخصائص المجمعة . وهذه الخصائص تعتمد علي عدد الذاب ولكن لا تعتمد علي طبيعته . ودراسة هذا الموضوع له خاصية مهمة لأنه يبرهن علي طرق لايجاد الاوزان الجزيئية للمواد المذابة الغير متطايرة والغير اليكتروليتية .

1 – الانخفاض في الضغط البخاري 1 – Lowering of vopour pressure

من المعروف أن الضغط البخاري لسائل ينخفض عندما نذيب فيه مادة غير متطايرة . ويتناسب الانخفاض مع زيادة نسبة المذيب في السائل . ولنفترض ضغط بخاري لسائل في الحالة النقية P^o ، وبعد إذابة كمية معلومة من مذاب في السائل P_s . اذا الانخفـاض في الضغط البخاري $(P_o - P_s)$. ولقد لوحـظ عمليـا أن قيمـة $(P^o - P_s)$ تـزداد بسـرعة مـع درجة الحرارة ، ولكن المعدل وهو $P^o - P_s / P^o$ يكون ثابت عند كـل درجـات الحـرارة وعند كمية معلومة للمحلول المخفف . هذا النقص في المعـدل للضغـط البخـاري الي الضغـط البخاري للسائل النقي يعرف بالانخفاض النسبي للضغط البخاري .

وطبقا لقانون راؤولت ، الضغط البخاري للمحلول (P_s) يتناسب مباشرة للكسر المـولي للمذيب X_1^o . ولهذا

$$P_s = X_1 P^o \qquad -1$$

ولندع X_2 كسر مولي للمحلول في المحلول . أي أن :

$$X_1 + X_2 = 1$$

$$X_1 = (1 - X_2)$$

وبالتعويض في المعادلة (1) نحصل علي

$$P_s = (1 - X_2) P^o \propto X_2 = \frac{P^\circ - P_s}{P^\circ} \qquad -2$$

لو فرضنا أن n_1, n_2 هما الكسر المولي للمذيب والمذاب علي التوالي

اذا $\frac{n_2}{n_1 + n_2}$ المعادلة (2) تصبح

$$\frac{P^\circ - P_s}{P^\circ} = \frac{\Delta P}{P^\circ} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \qquad -3$$

المعادلة (3) تبين صورة اخري لمعادلة راؤولت التي تنص علي "الانخفـاض النسـبي للضغط البخاري يكون مساويا لمعدل لعـدد المولات للمـذاب الي العـدد الكلـي للمـولات في المحلول " بمعنى "الكسر الجزئي للمذيب " ومن الواضح من المعادلـة (3) أن الانخفـاض النسبي في الضغط للمذيب .

ولو أن W_2 = وزن المذاب ، W_1 = وزن المذيب النقي M_2 الوزن الجزيئي للمذاب، M_1 = الوزن الجزئي للمذيب فإن المعادلة (3) تكون

$$\frac{P^\circ - P_s}{P^\circ} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{W_2}{M_2}}{\frac{W_1}{M_1} + \frac{W_2}{M_2}}$$

وبالنسبة للمحاليل المخففة جدا فإن (n_2) يمكن إهمالها ولهذا تؤول القيمة $n_1 + n_2 \simeq n_1$. وتصبح المعادلة لقانون راؤولت .

$$\frac{P^\circ - P_s}{P^\circ} = \frac{W_2\ M_1}{W_1 M_2} \qquad -4$$

من المعادلة (4) تعطينا القدرة لحساب الوزن الجزيئي للمادة المذابة من معرفتنا للانخفاض النسبي في الضغط البخاري .

إيجاد الانخفاض في الضغط البخاري

Determination of the lowering of vapour pressure

لدينا العديد من الطرق العملية لايجاد الضغط البخاري للمذيب والمحلول . وعليه سوف نتناول تجربتين بالتفصيل كما سيذكر فيما بعد .

1 – الطريقة المانوميترية The manometric method

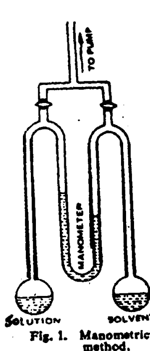


Fig. 1. Manometric method.

الجهاز المستخدم في هذه الطريقة كما هو مبين بالشكل (1) . سائل الجهاز وهو N – بيوتيل كبريتات . حيث له كثافة خفيفة وكذلك أقل تطايرا . يملأ واحد من الانتفاخ بالمذيب والانتفاخ الآخر يملأ بالمحلول ثم يفرغ . والفرق في الارتفاع الملاحظ في الذراعين للمانوميتر (المستخدم في قياس الضغط) يعطي الفرق بين ضغط المذيب والمحلول . ولكن كما نري ان هذه الطريقة ليست جيدة . وخصوصا في المحاليل المخففة جدا ، لأنها تعطي فرق متقارب في المستوي للسائل في الذراعين . وعلى العموم . هذه الطريقة جيدة في مع المحاليل المركزة عند درجات عالية . علما بأن هذه الطريقة

تجري في حمام مائي ثابت درجة الحرارة ويمكن حساب الضغط البخاري عند أي درجة حرارة .

2 – طريقة وولكير وأوستفالد 2 – Walker and Ostvald's methed

يمرر تيار من هواء جاف خلال مجموعتين من الدوارق (A, B) ذات انتفاخات واحدة كما هو مبين في الشكل (2) . يحتوي علي المحلول (الضغط البخاري P_s) والمذيب النقى (الضغط البخاري P°) على التوالي . وكلما يمرر الهواء خلال الدورق (A) سيصبح مشبع ببخار المحلول (الحامل لبخار

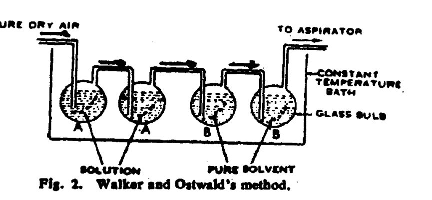


Fig. 2. Walker and Ostwald's method.

المحلول). إذا تكون كمية البخار المحملة بواسطة الهواء تتناسب مع الضغط البخاري (P_s) . ولكن الضغط البخاري للمذيب في الانتفاخ [(B) – الدورة] اكبر من الضغط في الدورق A بالمقدار $\Delta P = (P^\circ - P_s)$ وكلما يمرر الهواء خلال الدورق (B) فإنه يأخذ كمية اكثر من البخار والكمية تتناسب للفرق ΔP . ولهذا نجد فقد في الوزن للدورق (B) هذا النقص في الوزن يتناسب مع (ΔP) . الهواء الذي يمرر خلال المجموعتين لكل من (B), (A) يكون محمل ومشبع بالمذيب والفقد الكلي في الدورق (B, A) سيتناسب مع P° إذا

الفقد في الوزن في الدورق $B \propto (P^\circ - P_s)$

الفقد في الوزن في المجموعة $(A + B) \propto P^\circ$

$$\therefore \frac{\text{loss in weights of bulb, (B)}}{\text{loss in weights of bulbs, (A + B)}} = \frac{P^\circ - P_s}{P^\circ} = \frac{\Delta P}{P^\circ}$$

كما أن الانخفاض النسبي للضغط البخاري لا يعتمد علي الحرارة ، فإنه ليس من الضروري إجراء مثل هذه التجربة عند أي درجة حرارة . وعموما كل أجزاء التجربة هنا بالطبع يجب أن تحفظ في حمام مائي عند درجة حرارة ثابتة .

ولزيادة التقدير في الوزن المفقود من كـلا المجموعتـين فإننـا نضـع ملـح مـن كلوريـد الكالسيوم في أنابيب وتثبيت في آخر أنابيب التجربة . ولو اعتبرنا المـاء هـو المذيـب فإنـه يمتص جميع الماء من الهواء المار خلال أنابيب التجربة ، وتكون الزيادة في الوزن مساوية لمجموع الفقد في الاوزان للمجموعات (B, A) كما في هذه الحالة

$$\frac{\text{loss in weights of bulb, (B)}}{\text{Gain in weights of CaCl}_2\text{, tubes}} = \frac{(P^\circ - P_s)}{P^\circ} = \frac{\Delta P}{P^\circ}$$

وهذه التجربة دقيقة في النتائج لايجاد الوزن الجزيئي

مثال : في أحد التجارب وجد 18.2 جرام من يوريا في 100 جرام مـاء لهـا ضغـط بخاري 87 مم . عند زمن التجربة كـان الضغـط البخـاري للمـاء 92مـم . احسـب الـوزن الجزيئي لليوريا .

The V.P. of H_2O	P°	= 92 mm
The V.P. of solns	P_s	= 87 mm
Weight of urea		= 18.2 g
Weight of water		= 100 g
M.W. of H_2O		= 18

وبالتعويض في المعادلة (4) نحصل على

$$\frac{P^\circ - P_s}{P^\circ} = \frac{\frac{W_2}{M_2}}{\frac{W_1}{M_1} + \frac{W_2}{M_2}}$$

$$\frac{92-87}{92} = \frac{5}{92} = \frac{18.2 \times 18}{M_2 \times 100}$$

$$\therefore M_2 = \frac{18.2 \times 18 \times 92}{5 \times 100} = 60.2$$

مثال : سحب هواء ببطء شديد فوق محلول يحتوي علـي 33.77 جـرام مـن مـادة عضوية غير متطايرة في 100 مل من ماء وكذلك فوق ماء مقطر أيضا عند نفس الدرجة من حرارة التجربة ، وأخيرا وخلال وزن أنابيب كلوريد الكالسـيوم وجـد أن الفقـد في الـوزن

للماء المقطر 0.0921 جرام . والوزن الزائد في كلوريد الكالسيوم وجد 5.2731 . احسب الوزن الجزيئي للمادة .

$$\frac{P^\circ - P_s}{P^\circ} = \frac{\text{Loss wt of water}}{\text{Gain in wt of } CaCl_2}$$

اذا من قانون راؤولت حيث ان المحلول غير مخفف للغاية .

$$\therefore \frac{(P^\circ)}{(P^\circ - P_s)} = \frac{\frac{W_2}{M_2} + \frac{W_1}{M_1}}{\frac{W_2}{M_2}}$$

$$= 1 + \frac{W_1 \; M_2}{W_2 \; M_1}$$

$$\frac{5.2731}{0.0921} - 1 = \frac{100 \times M_2}{33.77 \times 18}$$

$$M_2 = 342$$

مثال : ماهي درجة الغليان ودرجة التجمد لمحلول محضر بواسطة إذابة 24 g من ثنائي الفينايل في 75.0g من البنزين . إذا علم أن الوزن الجزيئي للأول هو $(C_{12}\ H_{10})$ 154 .

الحل

المولالية : هي عدد المولات في 1000 g من المذيب وعليه

$$\text{mole of } C_{12}H_{10} = \frac{1000g}{75.0g} \times \frac{2.4g}{154g} = 0.208 \text{ mol.}$$

إرتفاع نقطة الغليان المولالية ثابتة للبنزين وهي 2.53°C/m .

$$\Delta t_o = mK_b = 0.208m \times 2.53^\circ\ C/m = 0.526^\circ C.$$

ودرجة غليان البنزين هي 80.1°C العادية وبالتالي درجة غليان المحلول هي

$$= 80.1^\circ\ C + 0.5^\circ\ C = 80.6^\circ\ C$$

$$\therefore \Delta t_f = mK_f = 0.208m \times (-5.12)\ c/m = -1.06^\circ C$$

وإذا علم أن درجة تجمد البنزين العادية هي 5.2°C. إذا درجة تجمد المحلول هي:

$$5.5^\circ\ C - 1.10^\circ C$$

ملاحظة درجة ثابت التجمد والغليان قيم ثابتة وتؤخذ من جداول $(K_f - K_b)$

مثال : حضر محلول وذلك بإذابة 0.30g لمذاب غير معلوم وغير متطاير في 30 g من رابع كلوريد الكربون ، درجة غليانه 0.392°C أعلى من كلوريد الكربون . فما هو الوزن الجزيئي للمذاب .

الحل

$K_b (CCl_4) = 5.02°C$

ولإيجاد المولالية للمحلول من درجة إرتفاع نقطة الغليان

$\Delta t_b = mK_b ;\ 0.392°C = (0.502°C/m).$

$\therefore\ m = 0.078/m$

لايجاد عدد الجرامات للمذاب المذابة في 1000 g من CCl_4 .

$$g.solute = \frac{1000\,g}{30\,g} \times 0.300\ solute = 10.0\ g\ solute$$

وبما أن المحلول الذي تركيزه (0.078/m) ، بمعنى 10.0 gm مذاب هو 0.078/mole لمذاب إذا .

$$g.solute = 1\ mole\ solute \times \frac{1000\,g\,solute}{0.0781\,mole\,solute} = 128\ g.$$

وبالتالي الوزن الجزيئي هو 128

ارتفاع درجة الغليان للمحلول Boiling point elevation

من المعلوم أن السائل يغلي عند درجة حرارة عندما يكون ضغط الغاز مساويا للضغط الجوي . وعندما يحتوي السائل علي كمية معينة من مادة غير طيارة فإننا نلاحظ انخفاض في الضغط للمحلول وأقل من الضغط للسائل النقي عند نفس الدرجة من الحرارة كما هو مؤكد من قانون راؤولت .. وباستمرار الانخفاض في الضغط البخاري فإن المحلول يغلي عند درجة حرارة أعلى من السائل النقي عند نفس الدرجة من الضغط . والفرق بين نقاط الغليان للمحلول والمذيب النقي عند أي ضغط فإنه يعرف بالارتفاع في درجة الغليان للمحلول . ودرجة ارتفاع غليان المحلول هذه تعتمد علي طبيعة المذيب ونسبة تركيز المذيب في السائل ، ولكن لا تعتمد علي الأقل في المحاليل المخففة لطبيعة المذاب ، أي أنه لا يتأين او يتجمع أو يتفاعل مع المذيب ".

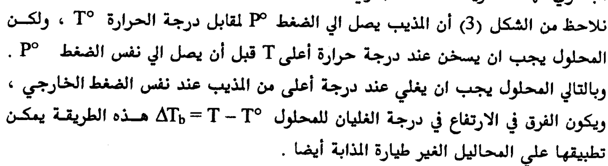


Fig. 3. Boiling point elevation due to solutes.

ولدراسة الارتفاع في نقطة الغليان كما هو مبين في الشكل (3) . المنحنيات (CD) ,(AB) يبينان الضغط البخاري للسائل النقي (المذيب) والمحلول علي التوالي . مقابل الحرارة . بينما الضغط البخاري للمحلول عند كل درجات الحرارة يكون أقل من المذيب . ولهذا فإن منحني الضغط البخاري للمحلول مقابل الحرارة يقع كله أسفل الضغط البخاري للمذيب النقي .

وللوصول لنقطة الغليان فإنه يلزم أن المذيب والمحلول يجب ان يسخن حتي يصلا الضغط البخاري لهما مساويا للضغط الجوي P^o كما نلاحظ من الشكل (3) أن المذيب يصل الي الضغط P^o لمقابل درجة الحرارة T^o ، ولكن المحلول يجب ان يسخن عند درجة حرارة أعلى T قبل أن يصل الي نفس الضغط P^o . وبالتالي المحلول يجب ان يغلي عند درجة أعلى من المذيب عند نفس الضغط الخارجي ، ويكون الفرق في الارتفاع في درجة الغليان للمحلول $\Delta T_b = T - T^o$ هذه الطريقة يمكن تطبيقها علي المحاليل الغير طيارة المذابة أيضا .

ولاشتقاق العلاقة بين الارتفاع في درجة الغليان للمحلول وتركيزه سوف نطبق معادلة كلابيرون – كلاوزيس ، قانون راؤولت عند الظروف المبينة من الشكل (3). فالنقطة G، F تقعان علي منحني الضغط البخاري للمحلول وكل منهما يمكن أن يعطيها بالعلاقة :

$$\ln \frac{P^\circ}{P_s} = \frac{\Delta H_v}{R} \frac{(T - T^\circ)}{T T^\circ} \qquad -5$$

ولو أن هذا المحلول مخفف جدا فإن المعادلة (5) تختزل الي

$$\ln \frac{P^\circ}{P_s} = -\ln \frac{P_s}{P^\circ} = \frac{\Delta H v \Delta T_b}{R (T^\circ)^2} \qquad -6$$

ولو طبقنا قانون راؤولت سيكون بهذا الشكل

$$\frac{P_s}{P^\circ} = X_1 = (1 - X_2) \qquad -7$$

حيث أن (X_2) الكسر المولي للمذيب في المحلول تصبح المعادلة (6)

$$\ln(1 - X_2) = -\frac{\Delta H v \Delta T_b}{R(T^\circ)^2} \qquad -8$$

وبالنسبة لمحلول مخفف جدا (X_2) ستكون صغيرة وكل الأجـزاء في التعبير المقـابل (X_2) يجب أن يهمل . نستبدل ($-X_2$) للقيمة $\ln(1 - X_2)$ في المعادلة (8) لنحصل علي

$$-X_2 = -\frac{\Delta H v \Delta T_b}{R(T^\circ)^2}$$

وعليه

$$\Delta T_b = \frac{R(T^\circ)^2}{\Delta H v} . X_2 \qquad -9$$

هذه المعادلة تعطي الارتفاع في نقطة الغليان.

وبطريقة عملية في الشكل في "الارتفاع لدرجة الغليان" فإننا سوف نعبر عـن الـتركيز ليس بالمول ولكن بالمولال (m) أي (مول مذاب في 100 جرام مذيب) أي أن :

$$X_2 = -\frac{m}{n_1 + m} \propto \frac{m}{n_1}$$

وعليه بالنسبة للمحاليل المخففة جدا (m) يمكن إهمالها بالمقارنة مع (n_1) ولهذا

$$\Delta T_b = \left(\frac{R(T^\circ)^2}{\Delta H v \; n_1}\right) m \qquad -10$$

اذا لأي مذيب كل القيم داخل القوس تكون ثابتة ويمكن كتابته علي هذه الصورة :

$$K_b = \frac{R(T^\circ)^2}{\Delta H v \; n_1} \qquad -11$$

والمعادلة (10) تكون

$$\Delta T_b = K_P \, m \qquad -12$$

حيث (K_b) تسمي ثـابت الارتفـاع لنقطـة الغليـان المـولالي . (or ebullioscopic constant)

وطبقا للمعادلة (12) ان الارتفاع لنقطة الغليان لاي محلول مخفف يتناسب مباشـرة مع الولالية للمحلول ($\Delta T_b \propto m$) تعرف بأنه عند إذابة واحـد مـول مـن مـذاب في 1 ك جرام من مذيب .

مثال : احسب (K_b) للماء من القيم الآتية :

$R = 8.314\ JK^{-1}\ mol^{-1}$, $T^\circ = 373.2\ K$, $\Delta H\nu = 40610$, $Jmole^{-1}$ of water

$$n_1 = \frac{1000}{18.02} = \text{moles of water}$$

$$\text{Now } K_b = \frac{R(T^\circ)^2}{\Delta H\nu\ n_1} = \frac{8.314(373.2)^2}{40610 \times 1000/18.02}$$

$$= 0.513\ K\ mol^{-1}\ kg^{-1} \text{ of solvent}$$

وحيث ان (K_b) الظاهرية

$$= 0.52\ K\ mol^{-1}\ kg^{-1} \text{ of solvent}$$

جدول (1) ثوابت الارتفاع في نقطة الغليان المولالية لبعض المواد

Solvent	Boiling point	Kb-obse	Kb-Calc.
Acetone	56.5	1.72	1.73
Acetic acid	118.1	3.14	3.13
Benzene	80.1	2.57	2.61
CCl_4	76.8	5.00	5.02
Chloroform	61.2	3.88	3.85
Ethanol	78.4	1.19	1.19
Ethyl ether	34.6	2.11	2.16
Methanol	64.7	0.80	0.83
Water	100	0.52	0.51

حساب الوزن الجزيئي من الارتفاع في نقطة الغليان

يمكن حساب الوزن الجزيئي من الارتفاع في نقطة الغليان بفرض أن المولالية لمحلول (m) يحتوي علي $(W_2\ g)$ لمذاب ك وزن جزيئي M_2 في $(W_1\ g)$ لمذيب تكون

$$m = \frac{W_2 \times 1000}{m_2\ W_1} \qquad -13$$

لو أن (ΔT_b) الارتفاع في نقطة الغليان لهذا المحلول تستبدل المعادلة (13) في المعادلة (12) لنحصل :

$$\Delta T_b = K_P \left(\frac{1000\ W_2)}{M_2\ W_1)}\right. \qquad -14$$

ومن معلومية القيم في المعادلة (14) يمكن إيجاد قيمة (M_2) – الوزن الجزيئي .

أ – طرق إيجاد الارتفاع في درجة الغليان

Methods of determining the elevation of B.P.

يوجد عدة طرق لايجاد الارتفاع في نقطة الغليان فالشائع منها :

1 – طريقة لاند سبيرجر i – Landsberger's Method

2 – طريقة كوتريل ii – Cottrell's Method

الطريقة الاولي :

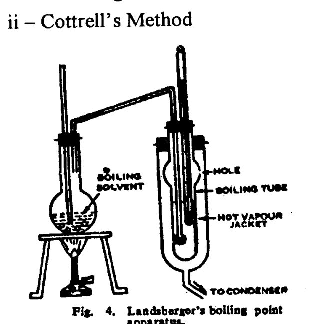


Fig. 4. Landsberger's boiling point apparatus.

هذه الطريقة هي الملائمة معمليا لايجاد الارتفاع في درجة الغليان ففي هذه الطريقة يسخن المذاب بواسطة بخار غليان المذيب في الشكل (4) . يتكون الجهاز من 1 – دورق غليان حيث يبعث البخار الي الأنبوبة الداخلية . 2 – انبوبة غليان داخلية مدرجة سم^3 ولها انتفاخ مع فتحة بالجانب وأنبوبة الغليان مزودة بترمومیتر مدرج دقيق حتي 0.01م وأنبوبة زجاجية مزودة بانتفاخ في نهايتها محتوية علي عدد كبير من الفتحات . لتضمن التوزيع المنتظم للبخار خلال المذيب . هذا الانتفاخ يعيد المذيب عندما يصبح الغليان شديد الفوران . 3 – وأيضا أنبوبة خارجية تغطي الانبوبة الداخلية حيث تكشف البخار الساخن الخارج من الأنبوبة الداخلة من الفتحة وهي أيضا حماية لأنبوبة الغليان وكذلك تمنع الحرارة المفقودة الخارجة علي هيئة إشاعات .

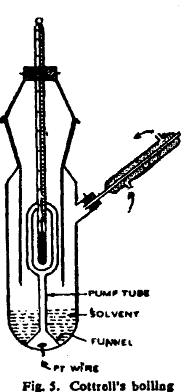


Fig. 5. Cottrell's boiling point apparatus.

الطريقة الثانية :

في عام (1919) كوتريل صمم جهاز مطور لقياس درجة الغليان شكل (5) وقد وضع تصميمه للتخلص من تردد درجة الحرارة والأخطاء التي تؤدي للحرارة فوق العليا (أو الحرارة فوق المحمصة) ويتكون الجهاز من انبوبة غليان داخلة في رقبة ومثبتة بسدادة كبيرة . الحرف الأسفل للسدادة يبرز أسفل

الرقبة ليصل الي الاسطوانة التي تحتوي انتفاخ الترموميتر وأقرع الأنبوبة المنتفخة . والاسطوانة تعمل كقميص للترموميتر وتمنع تكثيف السائل على المكثف المتصل بالترموميتر.

وعمل هذه الخلية كالاتي : في الأول نضع كمية معلومة للمذيب لتغلي بواسطة شعلة غاز "محمية من العبث بمساعدة حجاب مصباحي ". ومع استمرار غليان المذيب فإن فقاقيع البخار التي تأتي من أسفل القمع لترتفع في الانبوبة حاملة بالسائل الذي يقذف مقابل ساق الثرموميتر في هذه الطريقة يحفظ انتفاخ الثرموميتر في عمق السائل المغلي وتقرأ درجة الحرارة الثابتة للسائل النقي من نقطة الغليان . والان توضع كمية من المادة في المذيب التي تعمل علي انخفاض درجة الغليان للمذيب ثم يترك ويستمر التسخين ثم تقرأ ثانيا درجة غليان المحلول الكلي .

مثال : يغلي البنزين عند 80.1 °م . ونقطة ثابت الارتفاع في درجة الغليان له 2.627 فهرنهيت . احسب الحرارة المولارية لبخار البنزين .

الحل

درجة غليان البنزين = 80.1 + 273.00 = 353.1

وثابت R = 8.31 جول فهرنهيت$^{-1}$ مول$^{-1}$.

K_b = 2.627 فهرنهيت مول$^{-1}$ك جرام$^{-1}$ للبنزين .

$$n_1 = \frac{1000}{78} \text{ moles of benzene}$$

$$\Delta H_v = \frac{R(T^\circ)^2}{K_b\, n_1} = \frac{8.31 \times (353.1)^2}{2.627 \times 1000/78}$$

$$= 30.763 \text{ J. mole}^{-1}$$

مثال : درجة غليان رابع كلوريد الكربون (50 جرام) قد زادت بمقدار 0.402 فهرنهيت عند إضافة 0.5126 جرام نفثالين (وزنه الجزيئي 128) . احسب ثابت نقطة الارتفاع لرابع كلوريد الكربون .

الحل

وزن رابع لكلوريد الكربون (W_1) = 50 جرام

وزن النفثالين (W_2) = 0.5126 جرام

الوزن الجزيئي للنفثالين (M_2) = 128

الارتفاع في نقطة الغليان = 0.402 فهرنهيت

The ebullioscopic constant of CCl_4 is given by

$$K_b = \frac{\Delta T_b}{1000} \times \frac{W_1 M_2}{W_2}$$

$$= \frac{0.402}{1000} = \frac{50 \times 120}{0.5126} = 5.02 \text{ k mol}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ of solvent}$$

مثال : أذيب 0.15 جرام من ثنائي الفينيل في 500 جرام من بنزين . احسب درجة ارتفاع الغليان حيث ان K_b = 2.53 للبنزين .

الحل

تحسب درجة الارتفاع في نقطة الغليان من هذه العلاقة

$$\Delta T_b = K_b m$$

$$m = \frac{0.15 \times 1000}{500} = 0.3$$ (مولالية ثنائي الفينيل)

$$\Delta T = 2.30 \times 0.3 = 0.759$$

مثال : ماهي درجة الحرارة (نقطة الغليان العادية) لمحلول يحتوي 5.5 جرام من السكروز اذا إذيبت في 100 جرام ماء علما بأن (K_b للماء 0.51).

الحل

باستخدام هذه العلاقة نحصل علي الارتفاع في نقطة الغليان

$$\Delta T_b = \frac{1000 K_b W_2}{M_2 W_1}$$

$$\Delta T_b = \frac{1000 \times 0.51 \times 5.5}{342 \times 100} = 0.082°C$$

Therefore the normal boiling point of soln = 100 + 0.082 = 100.082°C.

الانخفاض في نقطة التجمد للمحلول
Depression of freezing point of solution

عندما يبرد محلول لدرجة حرارة معينة ليبدأ المذيب يتصلب وينفصل من المحلول . وعند نقطة الانفصال للمذيب الصلب تعرف نقطة التجمد للمحلول . وتعرف بنقطة الانخفاض للمحلول بأنها الحرارة التي عندها يكون المحلول في حالة اتزان مع المذيب الصلب ". فالمحلول يتجمد عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة المذيب النقي كما هو مبين من الشكل (6) والشكل يبين الرسم لهذه النقطة من الرسم البياني للضغط والحرارة .

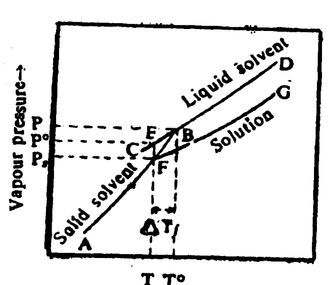


Fig. 6. Depression of freezing point by solutes.

المنحنى (AB) في الرسم البياني يبين منحنى التسامي للمذيب ، (CD) منحنى الضغط البخاري للسائل النقي المذيب . عند نقطة التجمد للمذيب النقي فإن الصلب وسطح السائل في حالة اتزان . ولهما في نفس الوقت نفس درجة الضغط البخاري . وعند هذه النقطة والتي عندها السطح الصلب وسطح السائل المذيب لهما نفس الضغط البخاري كما هو مبين بالنقطة (B) في الرسم البياني وهذه النقطة هي نقطة التقاطع للمذيبات (AB), (CD) ، بينما نقطة التجمد المناظرة للسائل النقي مبينة بالرمز T° . وعند إذابة مذاب في مذيب فإن الضغط البخاري يكون أقل من السائل المذيب النقي شكل (6) والاتزان عند T° يحدث له عدم استقرار إيجاد حالة جديدة أخرى من حالات الاتزان بين المحلول والمذيب الصلب النقي . وعلي ذلك فإن المنحنى (FG) دائما واقع أسفل المذيب النقي ونقطة التلاقي بين المنحنيات (AB, FG) تحدث عند النقطة F عندها تكون درجة الحرارة أقل من T° . بدءا من أي إذابة للمادة في مذيب نقي فإنه يأخذ نقطة تجمد T دائما وأبدا أقل من T° . وتكون نقطة التجمد للمحلول هي :

$$\Delta T_f = T^\circ - T$$

ΔT_f ، تعتمد علي طبيعة المذيـب وتركيز المحلـول . وبالنسـبة للمحـاليل المخففة لذابات مختلفة في مذيب معين فإن ΔT_f تختلف خطيا مع تركـيز المـذاب . ولكـن ثـابت التناسب لهذه التركيزات يعتمد علي المذيب وعلي الأنواع المختلفة للمذيبات .

وعموما فإن (E, D) الواقعان علي نفس منحني الضغط البخاري نجد أنهما يعطيـان علاقة مرتبطة بمعادلة كلابيرون – كلاوزيس .

$$\ln \frac{P}{P^\circ} = \frac{\Delta H_v (T - T^\circ)}{RT^\circ T} \qquad -15$$

حيث ΔT_v . حرارة التبخير للمذيب النقي . وحيث أن النقـاط F, B واقعـان علـي منحنى تسامي واحد فإنهما يعطيان العلاقة الآتية :

$$\ln \left(\frac{P}{P_s}\right) = \frac{\Delta H_s (T - T^\circ)}{RT^\circ T} \qquad -16$$

حيث ΔT_s حرارة التسامي للصلب المذيب بالتعويض في المعادلة (16) مـن المعادلـة (15) نحصل علي

$$(\ln P - \ln P^\circ) - (\ln P - \ln P_s) = \frac{\Delta H_v (T - T^\circ)}{RT^\circ T} - \frac{\Delta H_s (T - T^\circ)}{RT^\circ T}$$

$$\ln \frac{P_s}{P^\circ} = \frac{-(\Delta H_s - \Delta H_v)(T - T^\circ)}{RT^\circ T} \qquad -17$$

$$\ln \left(\frac{P_s}{P^\circ}\right) = \frac{-\Delta H_f \times \Delta T_f}{RT^\circ T} \qquad -18$$

المعادلة (18) تربط العلاقة بين الضغط البخاري للمحلول مع الضغط البخاري للسائل النقي عند درجة حرارة T . فلو افترضنا أن قانون راؤولف يطبق علي المحلول فإن :

$$\frac{P_s}{P^\circ} = X_1 = 1 - X_2$$

حيث أن (X_1, X_2) همـا الكسـر المـولي للمذيـب والمـذاب في المذيـب وبـالتعويض في المعادلة (18)

$$\ln(1 - X_2) = \frac{-\Delta H_f \times \Delta T_f}{RT^\circ T} \qquad -19$$

وعندما يكون المحلول مخفف جدا فإن القيمة $\ln(1 - X_1) = -X_2$.

وعليه فإن $(T^\circ T = (T^\circ)^2$.

$$-X_2 = -\frac{\Delta H_f \times \Delta T_f}{RT^{\circ 2}} \qquad -20$$

and

$$\Delta T_f = \left(\frac{R(T^\circ)^2}{\Delta H_f}\right) X_2$$

وبالتعويض عن التركيز بالمول بدلا من الكسر المولي فإن

$$\Delta T_f = \left(\frac{R(T^\circ)^2}{\Delta H_f n_1}\right) m \qquad -21$$

أي ان $X_2 = \frac{m}{n_1 + m} = \frac{m}{n_1}$ وحيـث (n_1) هـي عـدد المـولات المذابـة في اللـتر أو 1000 جرام فإن :

$$\Delta T_f = K_f m$$

$$\text{حيث } (K_f) \text{ ثابت } = \frac{RT^{\circ 2}}{\Delta H_f n_1} \qquad -22$$

هذه المعادلة (22) تشبه المعادلة رقـم (11) وهـي علاقـة أساسـية ,(Kryos-cold) (Cryoscopy) وتسمي الانخفاض في نقطة التجمد . وتعرف بأنها "النقطة التي تحـدث عند اذابة 1 مول من مذاب في 1 ك جرام من مذيب .

مثال : احسب K_f للماء من القيم الآتية :

$R = 8.314\ jk^{-1}\ mole^{-1},\ T° = 273.2\ k,\ \Delta T_f = 333.51\ jk^{-1}\ g^{-1}$

$$n_1 = \frac{1000}{18.02}\ moles$$

وبالتعويض في المعادلة (22) نحصل علي

$$K_f = \frac{8.31(273.2)^2}{(333.51)(18.02)\frac{1000}{18.02}} = 1.859\ K\ mole^{-1}\ Kg^{-1}\ H_2O$$

جدول (11) درجة التجمد العادية وثابت التجمد المحسوب لبعض المذيبات

Solvent	Freezing point (°C)	K_f
Acetic acid	16.70	3.90
Benzene	5.50	5.12
Bromofrom	7.80	14.40
Camphor	178.40	37.70
Cyclohexane	6.50	20.00
Naphthalene	80.20	6.90
Water	0.00	1.86

حساب الوزن الجزيئي من الانخفاض في نقطة التجمد

طريقة حساب الانخفاض في نقطة التجمد تشبه الي حد كبير مع ما تم حسابه في الارتفاع في نقطة الغليان . بالاستبدال في القيمة (m) المولالية للمحلول من معادلة (13) حتي المعادلة (22) .

$$\Delta T_f = K_f \left(\frac{1000\ W_2}{W_1\ M_2}\right) \qquad -23$$

$$M_2 = K_f \left(\frac{1000\ W_2}{\Delta T_f\ M_2}\right) \qquad -24$$

الوزن الجزيئي(M_2) يمكن حساب K_f, ΔT_f, W_1, W_2من معرفة القيم

إيجاد نقطة الانخفاض في درجة التجمد عمليا
Experimental determination of the freezing point

طريقة بيكمان Beckmann, method

صمم الجهاز المستخدم لإيجاد الانخفاض في نقطة التجمد بواسطة بيكمان كما مبين بالشكل (7) ويتكون من: 1 – أنبوبة داخلية لنقطة التجمد مزود بأنبوبة جانبية لإدخال الذاب ومثبت بها ثيرموميتر بيكمان وسلك بلاتيني . 2– قميص خارجي يحيط الأنبوبة الداخلية والتي تحكم معدل التبريد للسائل .

و 3 – كأس زجاجي قوي أو أسطوانة حجرية (C) الذى يحتوي مخلوط مناسب للتبريد ومزود بمقلب .

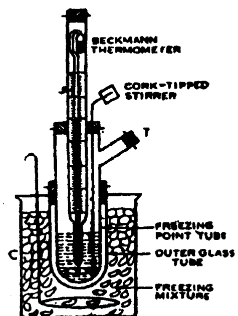


Fig. 7. Beckmann's apparatus

ولإجراء التجربة يؤخذ 15 – 20 جرام من المذيب في الأنبوبة الداخلية ويوضع الجهاز كما هو مبين في الشكل (7) يوضع الانتفاخ والثيرموميتر في المذيب . أولا تعيين نقطة التجمد للمذيب عمليا مباشرة بواسطة تبريد أنبوبة لنقطة التجمد في حمام التبريد المعد لذلك . عند أجراء التجربة ، فإن المذيب ينصهر مرة أخرى ثم توضع الأنبوبة مرة أخرى في المبرد ثم يحسب الانخفاض المستمر في درجة التجمد لأول نقطة لفصل المادة الصلبة للمذيب بعيدا عن السائل .

ولإيجاد درجة تجمد المحلول فإننا نخرج الأنبوبة من الجهاز لينصهر المذيب مرة اخري ثم يضاف عليه من 0.1 – 0.2 جرام من المذاب ثم يقلب جيدا حتي يصبح المحلول متجانسا داخل الأنبوبة T . والآن ثم نبدأ في حساب درجة التجمد للمحلول . وبإعادة التجربة عدة مرات للوصول الي النقطة الصحيحة للمحلول .

مثال : 0.0874 جرام من كحول إيثيلي (وزنه الجزيئي = 46) أذيبت في 20 جرام من ماء وأنتج انخفاض قدره 0.177 فهرنهيت في نقطة التجمد للماء . إحسب ثابت الانخفاض في درجة التجمد .

Wt of Ethyl alcohol $W_2 = 0.0874$ (g)

Wt of water $W_1 = 20$ (g)

M. wt of ethyl alcohol $M_2 = 46$

Freezing point depression (ΔT_f) $= 0.177$ k

The cryoscopic constant is given by $K_f = \frac{\Delta_T f\, M_2\, W_1}{1000\, W_2}$

$$= \frac{0.177 \times 46 \times 20}{1000 \times 0.0874} = 1.86$$

مثال : لو أذيب 0.20 مول من النفثالين في 1000 جرام بنزين . احسب درجة الانخفاض في التجمد حيث ان (K_f) للبنزين 5.12 .

$m = 0.2$, $K_f = 5.12$

$\Delta T_f = K_f$ m

$= 5.12 \times 0.12 = 1.024$ K

مثال :لو أذيب 3.6 جرام من جلوكوز في 100 جرام ماء كما وجدة درجة التجمد 0.372 فهرنهيت . احسب الوزن الجزيئي للجلوكوز حيث ان (K_f للماء 1.86)

Wt of glucose $W_2 = 3.6$ (g)

Wt of water $W_1 = 1000$ (g)

Freezing point depression $T_f = 0.372$ K

Cryoscopic constant $K_f = 1.86$

The molecular weight of glucose

$$M_2 = \frac{100K_f}{\Delta T_f} \times \frac{W_2}{W_1}$$

$$= \frac{1000 \times 1.86 \times 3.6}{0.372 \times 100} = 180$$

الأوزان الجزيئية غير السوية (الشاذة) Abnormal Molcular Weights

من الدراسة السابقة لقد فرض أن الشكل الجزيئي للمذاب لا يتغير بالاذابة في المذيب. وعلى الناحية الأخرى لقد لوحظ أن اوزان جزيئية عند إذابتها في المذيبات لا تعطي قيم سوية كما هو محسوب حسابيا للوزن الجزيئي للمادة المذابة ولا تطابق الاوزان

الجزيئية العادية بالطرق السابقة . لقد رأينا في الدراسة السابقة من الانخفاض في الضغط البخاري او الارتفاع في نقطة الغليان أو الانخفاض في نقطة التجمد أنها تتناسب مع تركيز المواد ولهذا فإن :

$\Delta P \propto X_2$ (mole fraction of solute)

$\Delta P \propto n_2$ (number of solute particles or molecular in solution)

nd similarly $\Delta T_b \propto n_2$

$\Delta T_f \propto n_2$

Hence the moleculr weight of solute $\propto \frac{1}{\Delta P} \propto \frac{1}{\Delta T_b} \propto \frac{1}{\Delta T_f}$

Now molecular weight of solute $\propto \frac{1}{n_2}$

إذا المادة التي يحدث لها أن تتفكك أو تتجمع في المحلول الـتي عـدد جزيئاتـها في المحلول تختلف عن العدد العادي لذلك تعرف بالوزن الجزيئي غير السوي .

$$\frac{\text{observed Mol wt}}{\text{Normal Mol wt}} = \frac{\text{Normal no of solute particles}}{\text{No of solute particles after diss or association}}$$

Dissociation — مواد تأخذ صفة التفكك عند إذابتها

مثل المواد الايونية أي المواد التي تعطـي ايونـات عنـد اذابتـها في السـائل . بمعنـى واحد جزئ يعطي 2 أيون أو ثلاثة أو أكثر . لذلك فإن عدد المكونات الموجودة تزداد اكثر من العادي .

مثال : محلول يحتوي 1.0 جـرام مـن كلوريـد الصوديـوم في 100 جـرام مـن مـاء انخفض حتى 0.604 °م . احسب درجة التفكك لكلوريد الصوديوم (K_f للماء 1.86) .

Wt of NaCl = W_2 = 1.0 g

Wt of H_2O = W_1 = 100 g

Freesing point depression ΔT_f = .0604 K

$$\text{Observed M. Wt} = \frac{100 K_f\ W_2}{\Delta T_f\ W_1} = \frac{1000 \times 1.86 \times 1}{0.604 \times 100} = 30.8$$

Normal of M. Wt of NaCl = 58.5

لو أن (X) درجة التفكك لكلوريد الصوديوم (التفكك الجزيئي) لواحد مول من كلوريد الصوديوم يتفكك الي :

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$
$$(1-X) \qquad X + X$$

اذا المجموع الكلي للأنويات في المحلول

$$(1-X) + X + X = 1 + X$$

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي العادي}}{\text{الوزن الجزيئي المشاهد}} = \frac{\text{عدد الجزيئات بعد التفكك}}{\text{عدد الجزيئات للمذاب في المحلول}} : \frac{58.5}{30.7} = \frac{1-X}{1}$$

$$\therefore X = \frac{58.5}{30.7} - 1 = 0.892$$

اذا كلوريد الصوديوم يتفكك بنسبة 89.2٪ .

مثال : محلول يحتوي 0.815 جرام من كلوريد الباريوم اللامائي يتفكك في 23 جرام من ماء وأعطى إرتفاع في نقطة الغليان مقدارها 0.252 فهرنهيت . كم عدد الايونات المتكونة عند إذابة واحد جزئ من كلوريد الباريوم المتفككة في المحلول (K_b للماء 0.51).

Wt of Ba Cl_2 $\quad W_2 = 0.815$ g

Wt of Water $\quad W_1 = 23$ g

B.P. of elevation $\quad \Delta T_b = 0.252$ K

The observed Normal of $BaCl_2$ anhyd. M_2

$$= \frac{1000 K_b \times W_2}{\Delta K_T \times W_1} = \frac{1000 \times 0.15 \times 0.815}{0.25 \times 23} = 71.71$$

Where the normal M wt of $BaCl_2$ = 208

من معادلة التفكك لكلوريد الباريوم

$$BaCl_2 \longrightarrow Ba^{++} + MCl^-$$
$$1-x \qquad x \qquad 2x$$

المجموع الكلي للأيونات في المحلول

$$(1-X) + X + 2X = 1 + 2X$$

باستخدام العلاقة السابقة

$$\frac{208}{71.71} = \frac{1+2X}{1} = 2.90 \text{ or } 3.0 \text{ ions}$$

مواد تأخذ صفة التجمع عند إذابتها Association

بعض المواد العضوية عند إذابتها في المذيبات لتعطي تجميع لأوزانها الجزيئية وعلي ذلك تقل عدد الأيونات الجزيئية في المسائل . ولذلك نلاحظ الوزن الجزيئي أكبر من الوزن الجزيئي العادي .

مثال : محلول يحتوي 0.583 جرام من حمض الخليك في 20 جـرام مـن البـنزين ليعطي انخفاض في نقطة التجمـد 1.254 فهرنـهيت . احسـب درجـة التجمـع لحمـض الخليك في البنزين (K_f للبنزين 5.12) .

Wt of CH_3COOH = $W_2 = 0.583$ g

Wt of Benzene = $W_1 = 20.0$ g

Freesing point depression $\Delta T_f = 1.254$ K

Observed M. Wt of ACOH

$$M_2 = \frac{1000 K_f \times W_2}{\Delta K_f \times W_1} = \frac{1000 \times 5.12 \times 0.583}{20 \times 1.254} = 119$$

Normal M. Wt of ACOH = 60 (CH_3COOH)

$$CH_3COOH \longrightarrow \tfrac{1}{2}\, CH_3COOH$$

المجموع الكلي للأيونات في المحلول

$$(1 - X) + \tfrac{1}{2}x = 1 - \frac{x}{2}$$

$$\frac{60}{119} = \frac{1 - x/2}{1} = 0$$

$$\therefore x = 0.991$$

إذا يتجمع حمض الخليك بنسبة ٪ 99.1.

الأسموزية والضغط الاسموزي Osmosis and Osmotic pressure

عندما يفصل محلول من مذيب نقي بواسطة غشاء نفاذ . فإنه من الملاحظ أن المذيب النقي يميل أن يمرمن خلال الفضاءللوصول الي المحلول.والغشاء الذي يسمح للمذيب بالمرور من خلاله ولا يسمح للمذاب وهو مايعرف بالغشاء الشبه منفذ. فلو أن محلولـين مختلفي التركيز مفصولين عن بعضهما بواسطة غشاء شبه نفاذ ، فإننا نجد أن المذيب يمر تلقائيا خلال الغشاء من المحلول الأقل تركيز الي تركيز أكبر حتي الوصول الي تركيز متساو علـي جانبي الغشاء تعرف هذه الظاهرة بالنفاذية (Osmos = a push) (Greek-Osmosis) والذي اكتشفت بواسطة (آبي نوليت 1784) (Abbe Nollet) . نـوع الغشـاء المطبـق في تجربة النفاذية يعتمد علي طبيعة المذيب . وبعض الأغشية الشـبه نفـاذة تشـمل الأغشـية الحيوانية والشرائح الرقيقة من السليلوز أو نترات السليلوز . والغشاء الأخير هو المسـتخدم للأوزان الجزيئية الكبيرة في المذيبات العضوية . ولكن للمذابات التي لهـا اوزان جزيئيـة قليلة مذابة في ماء فإن أفضل الأغشية الشبه نفـاذة مـن الشـرائح الـتي تؤخـذ مـن حديـد وسيانيد النحاس $Cu_2[Fe(CN)_6]$ والذي يحضر مـن كبريتـات النحـاس وحديدوسـيانيد البوتاسيوم $K_4[Fe(CN)_6]$.

ولكن يجب علينا أن نتذكر أنه لا يوجد غشاء شـبه منفـذ عـام مثـالي يخـدم جميـع الأنظمة أو أنظمة معملية عند كل درجات الحرارة .

فرق الطاقة الحرة Free Energy Difference

عند أي درجة حرارة وضغط جـوي (1 جـو) فإننـا نـري ثيرموديناميكـا مـن الممكـن حدوث إنتقال المذيب الي المحلول تلقائيا خـلال الأغشـية ، لأن الطاقـة الحـرة المولاريـة للمذيب النقي تكون أكبر من الطاقة الحرة المولارية الجزيئية للمذيب في المحلول . ولهذا فإن سريان المذيب سوف يستمر حتي الوصول الي حالة الإتزان .

وظاهرة النفاذية أو الاسموزية يمكن توضيحها بواسطة التجارب الآتية فيما بعد :

تجربة (1) : الأجهزة المستخدمة مبينة في الشكل (8) عبارة عن إناء فخار متمائل غشائي من حديدوسيانيد النحاس مملوء بمحلول 1٪ من سكر القصب والسدادة يوجد بها أنبوبة زجاجية طويلة داخلة في الكأس الحـاوي لمحلـول السـكر والآن يغمـس الكـأس في كأس به ماء مقطر . حينئذ تحدث النفاذية لها تتحرك والأنتشار للماء خلال الغشاء الشبه منفذ ليصل الي مستوي يظهر في مستوي إرتفاع المحلول في الأنبوبة الطويلة بعد عـدة ايـام

وعند الوصول الي الاتزان فإن الضغط الهيرواستاتيكي لعمود المحلول علي الأقل كاف لمنع أي مرور التيار للمذيب خلال الغشاء الي المحلول . إذا الضغط الهيدرواستاتيكي الناتج بواسطة العملية النفاذية يعرف بالضغط الأسموزي للمحلول .

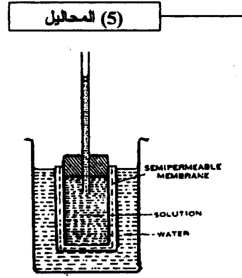


Fig. 8. Demonstration of osmosis

تجربة (2) : اعتبر الجهاز المبين في شكل (9) والذي يتكون من غرفة مقسمة الي ماء محبوس مستقل والقسم الآخر به المحلول ومحبوس أيضا (S.W) بواسطة الغشاء شبه النفاذ كما هو مزود بضاغط P`, P . فعند وضع ماء في الجزء الخاص به والجزء الآخر وضع محلول فإنه نلاحظ تحرك في الضاغط الواقع علي (P) لأعلى بينما P` يتحرك لآسفل مما يدل علي مرور الماء (المذيب) . ولوقف مرور الماء ، سوف نثبت ضاغط ميكانيكي علي المحلول بحيث علي الأقل الضغط الواقع علي المحلول مكافئ لعدم مرور تيار الماء الي المحلول أو مساويا للضغط الأسموزي .

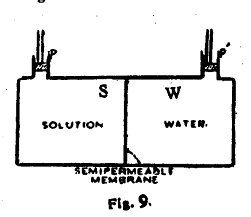


Fig. 9.

تجربة (3) : في هذه التجربة المحلول والمذيب منفصلين بواسطة الهواء تحت ضغط مخلخل شكل (10) الضغط البخاري للمذيب اكبر من الضغط البخاري للمحلول . هذه الظاهرة تكون مماثلة للنفاذية حيث هنا محلول – هواء الداخلي يعمل كغشاء شبه منفذ ويحدث الاتزان في الأسموزية عندما يكون الضغط البخاري للمحلول مساويا للضغط البخاري للماء فهذه العملية تحدث بواسطة تطبيق الضغط الخارجي علي السطح . هذه الظاهرة توصلنا الي تعريف آخر للضغط الأسموزي . الضغط النفاذي (التبادلي) للمحلول هو الضغط الزائد الذي يجب ان يطبق عليه لكي تزيد من الضغط البخاري للمحلول حتي يصبح مساويا للضغط البخاري للمذيب .

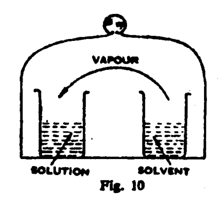


Fig. 10

ويعرف الضغط الأسموزي بأنه "الزيادة في الضغط المطابق الذي يمنع مرور المذيب من أو خلال الأغشية شبه النفذ الفاصل بين المحلول والمذيب .

المحاليل المتساوية التوتر Isotonic Solutions

عندما ينفصل محلولين بواسطة غشاء شبه منفذ ، فالمذيب سوف يمر من المحلول الاعلي في الضغط الاسموزي (النفاذي) الي المحلول الأقل في الضغط النفاذي حتي يصلا الي حالة اتزان وعندما يوجد محلولين لا ينتج بينهما سريان خلال الأغشية شبه النفاذية فإنه في هذه الحالة يسمي بالمحاليل المتساوية التوتر .

قياس الضغط الاسموزي (التنافذي) Measurement of Osmotic pressure

طريقة بيركيلى وهارتلى Berkeley & Hartley's Method

معظم سلسلة القياسات الشائعة علي الضغط الأسموزي (التنـافذى) للمحـاليل المائيـة التي صممت بواسطة فيفر (Pfeffer) ، فرازر (Frazer) ، مـورس (Morse) ومعاونيـهم علي أجهزة مصممة بواسطتهم مستقلين . بيركيلي وهارتلي أضافوا تحسينات على الشغل السابق وأدخلوا طريقـة دقيقـة لقيـاس الضغط الأسموزي للمحلول .

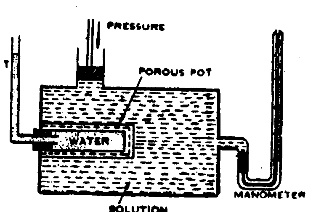


Fig. 11. Berkeley and Hartely's apparatus for measuring osmotic pressure.

التخطيـط المرســـوم للأجـــهزة المستخدمة بواسطة بـيركيلي وهـارتلي كما هو مبين في شـكل (11) . يتكـون الجهاز من اناء فخاري يحتـوي علـي غشـاء مـن حديدوسيانيد النحـاس في الحـائط الــذي يلتحـــم الي خـــارج الاسـطوانة البرنزيـة ومـــزود بمكبـس ومانوميتر . يوضع الماء في الاناء ، ويقرأ إرتفاع الماء داخل الأنبوبة T .

ويوضع المحلول تحت الدراسة في الاسطوانة الخارجية . نلاحـظ أن المـاء يميـل ان يمر من خلال الفتحات الي المحلول كما هـو مبـين بـالنقص في الارتفـاع للأنبوبـة T هـذا الضغط التبادلي يملك تثبيته بواسطة ضاغط خارجي علي المحلول بمسـاعدة مكبـس مـزود لذلك . كما هو مبين بواسطة الهلالية الثابتة للماء في الانبوبة الجانبيـة . الضغـط المطـابق

يكون مساويا للضغط التبادلي المقروء بواسطة المانوميتر الزئبقي . في هذه التجربة حالة الاتزان تصل بسرعة ، وتركيز المحلول لا يتغير بواسطة التخفيف مع المذيب ولهذا فإن الضغط التبادلي يمكن قياسه بدقة اكثر من الطرق الأخرى .

مثال : يحتوي محلول مائي علي 30 gm من البروتين في واحد لتر . وكان الضغط الاسموزي للمحلول هو 0.0167 ضغط جو عند 25°C . فما هو الوزن الجزيئي للبروتين بالتقريب .

الحل

باستخدام معادلة فانت هذه لايجاد عدد المولات للبروتين الموجودة هي

$$\pi = \left(\frac{n}{V}\right) RT$$

$$0.0167 \text{ atm} = \left(\frac{n}{1.0\text{L}}\right) 0.0821 \text{ L.atm/k mol} \ (298 \text{ k})$$

$$n = 6.83 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

وبما أن عدد الجرامات الموجودة هي 30g بروتين .

$$\text{الوزن الجزيئي بالجرام} = 1 \text{ mol protein} \left(\frac{30.0\,\text{g protein}}{6.83 \times 10^{-4}\ \text{mol}}\right)$$

$$= 4.39 \times 10^{4} \text{ g protein}$$

$$\text{M.wt} = 43900$$

مثال : أوجد الضغط الاسموزي للدم للشخص العادي عند درجة حرارة 37 ° C . لو اعتبر ان الدم يسلك مسلكا لملح غير متأين ويحتوي علي 0.296 مول في المحلول .

الحل

$$\pi = \text{MRT}$$

$$= 0.296 \text{ m/l } [0.0821 \text{ L. atm/k. mol}]\ [310]$$

$$= 7.53 \text{ atm.}$$

نظرية فانت هوف للمحاليل المخففة Vant's Hoff, theory of dilute Solution

1 – قانون بويل فانت هوف للمحاليل Boyle-Vant's Hoff law for Solutions

يتناسب الضغط الاسموزي تناسبا طرديا مع عدد جزيئات المذاب او تركيز المذاب عند ثبوت الحرارة اذا فلو أن π – الضغط الاسموزي (C) التركيز ، (V) حجم المحلول المخفف إذا

-1 عند ثبوت الحرارة $p\,V = \text{constant}$ or $\pi \propto C \propto \dfrac{1}{V}$

الضغط– الحرارة للمحلول Pressure-temperature for solutions

حركة جزيئات المذاب وضرباته علي الغشاء الشبه نفاذ يتناسب طرديا مع درجة الحرارة المطلقة لو أن عدد جزيئات المذاب أو التركيز ظل ثابتا ، سوف يتناسب الضغط الاسموزي مع درجة الحرارة المطلقة .

$$\frac{\pi}{T} = \text{constant} \quad \text{if } V \text{ is constant} \qquad -2$$

هذه المعادلة تشبه قانون شارل للغازات

معادلة فانت هوف للضغط الاسموزي

يمكن اشتقاق العلاقة الآتية بين الضغط الاسموزي (π) والضغط البخاري للمذيب النقي (P°) وللمحلول (P_s) من الاعتبارات الثيرموديناميكية .

$$\pi = \frac{RT}{V^{\circ}} \ln\left(\frac{P^{\circ}}{P_s}\right) \qquad -3$$

حيث (V) = الحجم المولاري للمذيب .

وبالنسبة للمحاليل المخففة والذي تتبع قانون راؤولت

$$\frac{P_s}{P^{\circ}} = X_1 = 1 - X_2$$

وبالتعويض في المعادلة

$$\pi V^{\circ} = -RT \ln(1 - X_2)$$

وبالنسبة للمحاليل المخففة جدا فان $(1 - X_2) = -X_2$

$$\therefore \quad \pi V^\circ = -RT X_2 = \frac{P_s}{P^\circ} = n_2 \text{ Since } X_1 \simeq \frac{n_2}{n_1}$$

$$\text{or} \quad \pi (V^\circ n_1) = n_2 RT$$

ولو أن ($V^\circ n_1$) الحجم الكلي للمذيب المحتوي (n_2) مـول للمـذاب والـتي تسـاوي اساسا للحجم V للمحلول المخفف والتالي :

$$\pi V = n_2 RT$$

$$\pi = CRT$$

حيث (C) المولارية ، R – الثابت العام للغازات

مثال : احسب الضغط الأسموزي لمحلول يحتوي 4٪ جلوكوز وزنه الجزيئـي 180 عند درجة حرارة 17° و R = 0.0821 لتر – جو فهرنهيت$^{-1}$ مول$^{-1}$ 4 جرام من جلوكوز اذيبت في 100 cm^3 ماء .

180 (1 mole) will be present in volume

$4 \longrightarrow 100$

$180 \longrightarrow x$

$$\frac{180 \times 100}{4} = 4500 \text{ cm}^3 = 4.5 \text{ litres}$$

$$T = 17 + 273 = 290 \text{ K}^\circ$$

$$\pi = \frac{RT}{V} = \frac{0.0821 \times 290}{4.5} = 5.29 \text{ atm} = 536 \text{ KNm}^{-2} .$$

أسئلة علي المحاليل

1 – اشرح الأنواع الممكنة لتغيير الضغط البخاري مع تركيب مخلوط سائلين ممتزجان . بجميع النسب ثم بين كيف يمكن الفصل عن بعضها .

2 – ارسم نظام منحني نقطة الغليان لسائلين تزداد نقطة الغليان تدريجيا مع التركيب . ماهي المعلومات التي يمكن استخلاصها من المنحنى ؟

3 – ماهو ميعار المحلول الميثالي لسائلين " ارسم منحني تركيب الضغط البخاري لأنظمة المحلول الميثالي عند ثبوت الحرارة .

4 – ماهو الفرق بين المحلول الميثالي ، وضح إجابتك مستعينا بالأمثلة .

5 – اذكر ما تعرفه عن الانخفاض النسبي للضغط البخاري لمذيب عند اذابة مذاب . واشتق العلاقة التي تعين كل من الوزن الجزيئي للمذيب والمذاب . ثم اوصف تجربة لايجاد الوزن الجزيئي للمذاب .

6 – اشتق قانون راؤولت : اشرح كيف يمكن استخدام الانخفاض في الضغط البخاري للمذيب في إيجاد الوزن الجزيئي للمذاب . ثم أوصف طريقة عملية لقياس الانخفاض في الضغط .

7 – اشتق العلاقة التي تربط الانخفاض في نقطة التجمد والكسر المولي للمذاب والمولارية . ثم بين كيف تستخدم هذه العلاقة لايجاد الوزن الجزيئي للمادة المذابة .

8 – ماهو الضغط الأسموزي ، اشرح تجربة لقياس الضغط التبادلي بدقة

9 – محلول يحتوي علي 1.5 جرام لكلوريد البوتاسيوم في 37.2 جرام من ماء وتبين ان المحلول يتجمد عند – 1.9°م . احسب درجة التجمع لكلوريد الكالسيوم حيث ان $K_fH_2O = 1.86$.

10 – احسب الضغط الأسموزي لمحلول يحتوي علي 5٪ سكروز في الماء عن 27°م .

11 – محلول يحتوي على 1.35 جرام لمادة عضوية مذابة في 50 جرام من رابع كلوريد الكربون يغلي عند 77.3°م تحت ضغط جوي . فما هو الوزن الجزيئي للمذاب .

12 – احسب نقطة الغليان 0.456 جرام من مادة وزنها الجزيئي 152 اذا اذيبت في 4.4م جرام اسيتون (درجة غليان 56.3°م) . علما بأن $K_b = 1.72$ للأسيتون .

13 – أوجد الضغط الأسموزي لمحلول يحتوي على 0.5 عياري لكلوريد الصوديوم كانت 20.29 جو عند 18°م . احسب درجة التفكك للمادة .

14 – 4 جرام لمادة في 100 مل من ماء اعطيت ارتفاع في الضغط التبادلي 5.1 جو °م . احسب الوزن الجزيئي لتلك المادة .

15 – ماهو مفهوم فانت هوف لادخال المعامل (i) وكيف يمكن تعيينها عمليا .

16 – اشرح تجربة لتعيين الضغط الأسموزي لمحلول ، ثم فسر الضغط البخاري الشاذ في حالة المحاليل الاليكتروليتية .

17 – اكتسب محلول من حديدوسيانيد البوتاسيوم 0.1 مولال انخفاضا في نقطة التجمد قدرة 0.07 °م . احسب معامل فانت هوف (i) ومعامل النفاذية لهذا المحلول عند نقطة التجمد علما بأن ($K_fH_2O = 1.86$).

الباب السادس

الديناميكا الحرارية

Theromodynamics

الديناميكا الحرارية : هو ذلك الفرع من العلوم الذى وضع علي أساس تحويل الطاقة . كما يتناول هذا الفرع قانون تحويل الطاقة من شكل الي شكل آخر المصاحبة للعمليات الكيميائية والفيزيائية لكل الأنواع ومن ناحية أخرى التغير في الطاقة يعتبر مهم في إيجاد موضع الاتزان لأنظمة التفاعل وكذلك للإشارة لهذا التفاعل هل ممكن أم لا . وعلى العموم قوانين الديناميكا الحرارية تستخدم بشكل جيد في الفيزياء والهندسة والكيمياء .

تعريفات للمصطلحات الديناميكا الحرارية :

النظام والمحيط والحدود :

الصفات أو التغير في الصفات للمادة دائما يتم بحثها بتجارب بحثية دقيقة . إذا الجزء من المادة (أو الكون) تحت الملاحظة في مثل هذه التجارب يطلق عليها النظام .

المحيط : هو كل المواد (أو الكون) المتبقية التي لها تأثير علي النظام وعلى العموم النظام أو المحيط يمكن أن يفصل بينهما بإطار وهمي أو حقيقي والذي يعرف بالحدود .

الصفات المرئية للنظام : صفات المادة في الجسم الي حد ما غير تلك الجزيئات المعزولة الفريدة ، والتي من السهل قياسها وهي التي تعرف بالصفات المرئية . مثل الضغط والحجم والحرارة والتركيب إلى آخره للنظام .

حالة النظام : النظام في الحالة المحددة وهو عندما كا صفاته تأخذ قيم محددة ، وبالتالي تحدد النظام كاملا . مثل قانون هذه الحالة $PV = nRT$ ، للغاز المثالي يحدد كاملا ويوصف سلوك الغاز .دالة الحالة أو المتغير : دالة الحالة هي الصفة المرئية التي لها قيمة محددة أو واضحة عندما تكون حالة النظام موصوفة . مثل الضغط ، الحجم ، الحرارة ، الطاقة ، الإنتروبي ، الإنثالبي .

النظام المفتوح ، المغلق ، المعزول : النظام الذي يغير كل من المادة والطاقة مع المحيط هو ذلك النظام المفتوح . مثل حرارة السائل فى الكأس ، صدأ الحديد ، نمو

وجذور النبات بينما . واحد من هذا لا يستطيع التغير في المادة أو الطاقة مع الوسط المحيط نعبر عنه بالنظام المعزول . علاوة علي ذلك النظام المغلق هو واحد من حيث لا يحدث إنتقال للمادة منه وإليه للوسط المحيط فقط هذا ممكن للطاقة . مثل المادة الموضوعة في إنبوبة مغلقة يمكن فقط أن تغير درجة الحرارة أو الطاقة بدون التغير في المادة الداخلية.

النظام يمكن أن يكون متجانس وهو ما يتكون من سطح واحد أو غير متجانس وهو الذي يتكون من سطحين أو أكثر . كما في تحلل الاستر في وجود عامل مساعد حمضي مثل (HCl) وأما الثاني هو لتحلل الإستر في وجود عامل مساعد حمضي ولكن لمادة صلبة . أو التحلل الحراري لكربونات الكالسيوم .

التغير في الحالة : التغير في الحالة وهو الذى يعني به أن النظام يتغير كاملا من الحالة الإبتدائية الي الحالة النهائية . الطريق : طريق تغير الحالة : الذي يعرف خصوصا للحالة الابتدائية هو تتابع الحالة الوسطية المنظمة المأخوذة بواسطة النظام والحالة النهائية . بمعنى الطريق الذي يسلكه النظام للوصول إلي حالته النهائية .

العملية : هي طريقة العملية بواسطة الوسائل التي يكون تأثيرها يغير في الحالة : لو أن النظام يعود مرة أخرى إلي بدايته ففي هذه الحالة نقول بأن الحالة حلقية . وفي هذا النظام لو تغير علي هذا الوضع نعرفه بالعمليات الحلقية .

صفات النظام : يمكن تقسيم صفات النظام الي قسمين رئيسيين وهي صفات شاملة أو صفات محددة .

فالصفات الشاملة : هي تلك الصفات التي تتمد علي كمية المادة الموجودة في النظام، والتغير في الصفة الشاملة تتناسب مع التغير في كمية المادة للنظام . فلو المادة في ظروف محددة قسمت الي قسمين متساويين فان قيمة الصفة الشاملة تأخذ نفس القدر من القيمة الأساسية ، السعة الحرارية ، الطاقة الداخلية ، الطاقة الحرارية الانثالبي) ، الطاقة الحرة لجيبس ، طاقة هيلمهولتز ، الكتلة ، الحجم وعدد المولات والصفات التجمعية كلها صفات شاملة للنظام .

وأما الصفات المحددة أو المركزة ، هي تلك الصفات التي لا تعتمد علي كمية المادة الموجودة مثل : الكثافة ، الضغط ، الحرارة ، التوتر السطحي ، اللزوجة ، درجة

الغليان، إنكسار الضوء ، الحجم النوعي ، الحرارة النوعية كل هذه صفات خاصة بالنظام أو وبالمادة فقط ليس لغيرها .

وتعتمد نظرية الديناميكا الحرارية علي قسمين أساسيين هما :

القسم الأول : الديناميكا الحرارية الكلاسيكية ، القسم الثاني : الديناميكا الحرارية الاستاتيكية . كما أن الديناميكا الحرارية الكلاسيكية تنقسم الي أربع افتراضات وهي كالتالي : **الافتراض الأول وهو قانون الصفر** . وينص علي "إذا كان لدينا نظامين (A & B) فإن الأنظمة الثلاثة (A, B, C) سوف يصلوا الي حالة أتزان حراري مع بعضهما البعض " .

2 – القانون الأول : للديناميكا الحرارية : وينص هذا القانون " أن الطاقة لا تفني ولا تستحدث " كما يعرف بقانون "بقاء الطاقة " .

3 – القانون الثاني : للديناميكا الحرارية : وينص هذا القانون الهام بناءا علي نص بلانك "لا يمكن تركيب آلة تعمل علي خطوات لتحويل حرارة الي شغل بدون أن تفقد جزء من هذه الحرارة أو أن تكون هناك تأثيرات جانبية ".

4 – القانون الثالث : للدينامكا الحرارية : ومنطوقة " لايمكن خفض درجة الحرارة لأي نظام الي درجة الصفر المطلق في عدد محدود من الخطوات" .

وهذه القوانين الاربعة لايمكن رهنتها مباشرة ولكنها فروض ويجب ملاحظة أن الديناميكا الحرارية الكلاسيكية تهتم بدراسة حالة الاتزان الخاصة بأي جزء من المادة والتي تسمي نظام ما لايعطينا أي معلومات عن ميكانيكية التفاعلات التلقائية وهذا فرع خاص في دراسة حركية التفاعلات . فمثلا التحولات التلقائية التي تحدث علي مدى أزمنة طويلة ومنها تحول الصور التآصلية لعنصر الكربون عن الظروف العادية هو الجرافيت والتحول من الماس الي الجرافيت . كل هذه العمليات هي عملية تلقائية من مفهوم الديناميكا الحرارية . وهذا التحول لا يمكن ملاحظته عند الظروف العادية من الضغط ودرجة الحرارة .

والقسم الثاني : هو الديناميكا الاستاتيكية . هي تلك القوانين التي تقوم أساسا علي حساب كميات الطاقة والإنتروبي والطاقة الحرة باستخدام النظريات الذرية والجزئية للمادة.

مما تقدم عند الديناميكا الحرارية وأنظمة الديناميكا الحرارية والعمليات التي تحدث عند اتصال نظام بنظام آخر مثل (A & B) أو اتصالهما بنظام آخر (C) فإنه يمكن القول أن تقدم بعض التعريفات التي تخدم في أنظمة الديناميكا الحرارية .

النظام الديناميكي الحراري : بالفرض نظام معين في وقت معين ومحدد وحدث تغير لهذا النظام في وقت آخر في الخصائص الماكرو – سكروبية لهذا النظام فإنه يمكن القول أنه حدث تغير في النظام او حدث للنظام عملية ديناميكية حرارية . وتنقسم هذه العملية الي عدة أنواع مختلفة :

1 – **عملية أيوزثيرمالية** : وهي تلك العملية الديناميكية الحرارية التي تحدث مع ثبوت درجة الحرارة ويمكن إجراء هذه العملية في حمام مائي مزود بثيرموستات . (مثبت لدرجة الحرارة ويمكن إجراء هذه العملية في حمام مائي مزود بثيرموستات . (مثبت لدرجة الحرارة عند قيمة ثابتة).

2 – **عملية أدياباتيكية (أو فجائية)**: وهذه العملية التي تحدث في نظام مغلق ومعزول حراريا عن الوسط المحيط به . وأن أي عملية تحدث لهذا النظام نجد أن $dQ = zero$ أو $Q = Copnstant$.

3 – **عمليات طبيعية** : هي تلك العمليات التي يمكن حدوثها ويكون إتجاه حدوثها الوصول الي حالة الاتزان .

4 – **عمليات غير طبيعية** :. هي تلك العمليات التي تحدث ولكن لا تصل الي حالة الاتزان او تحدث قبل الوصول الي حالة الاتزان . ومثل هذه العمليات لا يمكن حدوثها .

عمليات إنعكاسية : نتصور نظام معين يتفاعل مع الوسط المحيط به ووصل هذا النظام الي حالة الاتزان مع ذلك الوسط الخارجي فإنه يمكن القول بأنه حدثت عملية إنعكاسية .

تغيرات إنعكاسية : إذا كان هذا النظام في حالة أتزان داخلي أثناء إفتعاله ولكن لا يصل الي حالة أتزان مع الوسط المحيط به . أي أنه حدث تغير إنعكاسي ."عمليات غير إنعكاسية".

الاتزان الحراري : لو كان لدينا نظامين معزولين (T_1 & T_2) ولكن كل منهما في حالة اتزان داخلي لكل نظام علي حدة ثم حدث اتصال بينهما بموصل جيد للحرارة وبعد فترة من الزمن نجد أن النظامين قد وصلا الي حالة اتزان حراري لهما أي أن $T_1 = T_2$.

القانون الاول للديناميكا الحرارية :

حقيقة القانون الأول للديناميكا الحرارية هو قانون تحويل الطاقة وينص القانون علي ان الطاقة لا يمكن تخليقها أو إفنائها بالرغم من أنـه يمكـن تغيرهـا مـن حالـة إلى حالـة أخرى أو من شكل الي شكل آخر . ومجموع الطاقة الكلية للنظام والوسط المحيط يجب أن يظل ثابت .

وقانون أينشتاين $\Delta E = \Delta mC^2$ حيث ΔE – التغير في الطاقة المصاحب للتغير في الكتلة . Δm – الكتلة ، C – سرعة الضوء التي تساوي $3 \times 10^8 \ ms^{-1}$ كما أنهما لا يعارضان القانون الاول ، من حيث لو أخذنا الكتلة والحرارة لنظام معزول سيظل ثابت . وربما يوجد تغير داخلي للطاقة لعدة أشكال ، والكتلة يمكن تحويلها إلي طاقة . في الظواهر العادية للكيمياء والكيمياء الفيزيائية لا يوجد مقياس للتغير في الكتلة الكلية والتحول النووي كشريط وكذلك القانون البسيط لتحول الطاقة يمكن أن يكون كافيا لمعالجة مثل هذه المشكلة في الديناميكا الحرارية .

والآن نعتبر تأثير بعض كمية الطاقة الحرارية علي النظام ، طبقا لقانون الطاقة للتحويل الأساسي . فكمية الحرارة (q) المضافة للنظام سوف تظهر علي شكل زيادة في الطاقة الداخلية ΔE للنظام والشكل (w) المبذول بواسطة النظام إذا .

$$q = \Delta E + w \qquad -1$$

ويمكن كتابته علي هذه الصورة

$$\Delta E = q - w$$

حيث القانون (1) يعتبر النص الرياضي لقانون الديناميكا الحرارية

ولو حدث تغير ولو بسيط في النظام فإنه المعادلة سوف تكتب كما يلي :

-2	(δw)	(δq)	(dE)
	الشغل المبذول بواسطة النظام	كمية الحرارية الممتصة بواسطة النظام	الزيادة في الطاقة الداخلية للنظام

علاقة التحويل :

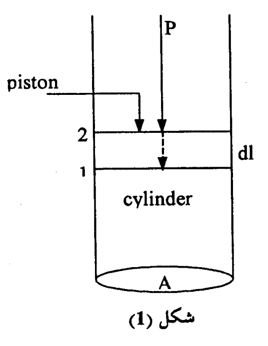
عندما تكون الحرارة الممتصة بواسطة النظام من الوسط الخارجي أو المحيط الخارجي فتكون موجبة والعكس لو كانت الحرارة خارجة من النظام الي الوسط الخارجي فتكون سالبة . وكذلك الشغل المبذول بواسطة النظام علي المحيط فيكون موجب ، بينما الشغل المبذول بواسطة المحيط علي النظام فيكون سالب .

تطبيقات القانون الأول للديناميكا الحرارية :

لو طبقنا القانون الاول للديناميكا الحرارية علي العمليات الكيميائية وذلك لحساب التغير في الطاقة للنظام كمواد متفاعلة مؤدية الي نواتج . فيكون لبعض النتائج مثل (q) و (w) في هذه العملية ، q – يمكن إيجادها كالوريمتري بواسطة المسعر الحراري وأما w والتي يعبر عنها بالضغط والحجم هذا ممكن فقط في التفاعل الكيميائي والتي سوف تشرح تحت عدة عوامل التغير في الضغط والحجم .

الضغط – الحجم – الشغل

فلنتصور اسطوانة تحتوي علي كمية محدودة من غاز لها مساحة مقطعية (A) مزودة بمكبس عديم الوزن والاحتكاك شكل (1) ولو افترضنا الضغط علي المكبس (P) ، والقوة الكلية (f) مؤثرة علي الوضع هي(PA) . فالضغط حينئذ القوة لكل وحدة مساحة أي أن $P = f/A$. فلو أن المكبس تحرك خلال مسافة بسيطة ولتكن dl . فيكون الشغل المبذول المعطي بهذا النظام .



شكل (1)

$$\delta w = f\,dl = PA\,\partial l = PdV \qquad -3$$

حيث $Adl = dV$ حجم العنصر المرتد للخارج بواسطة المكبس في حالة التمدد . وبتكامل بين الحجم (V_1) والحجم (V_2) الابتدائي والنهائي علي التوالي .

$$\int_1^2 \delta w = W = \int_{V_1}^{V_2} PdV \qquad -4$$

عندما يكون الشغل المبذول بواسطة

النظام هو فقط الضغط – الحجم الشغل .

وبالتعويض في المعادلة (4) الي المعادلة (1) تعطي القانون الاول للديناميكا الحرارية لهذا الشغل .

$$\Delta E = q - PdV \qquad -5$$

المعادلة (4 ، 5) عامة ويمكن إستخدامهما لحساب الشغل ، w والطاقة (E) ,(q) في عمليات تمدد أو انكماش النظام علي أي حال . تحت ظروف خاصة هذه المعادلات تفترض أشكال خاصة كما يلي :

i – **عند حجم ثابت:** لو لم يتغير الحجم خلال أي عملية وبالتالي $dv = 0$ ، $(w = 0)$ والمعادلة (5) تختزل الي :

$$\Delta E = qv \qquad -6$$

$$\partial E = dqv \qquad -7$$

ii – **معارض الضغط صفر** . عندما يكون التمدد حر ، $w = 0\ P = 0$ وهذا يعني في الفراغ إذا

$$\Delta E = q \qquad -8$$

iii – **معارض الضغط ثابت** . فعند يكون الضغط ثابت ، والمعادلة (4) تتكامل إلي :

$$w = P(V_2 - V_1) = P\Delta V \qquad -9$$

والمعادلة (5) تصبح :

$$\Delta E = q - P(V_2 - V_1) = P - P\Delta V \qquad -10$$

$$\partial E = \delta q - PdV \qquad -11$$

iv – **معارض الضغط متغير.** لو أن الضغط متغير فيجب أن يكون دالة معلومة للحجم للحالة الموجودة قبل المعادلة (5) يمكن أن تتكامل. والتكامل يمكن أن يكون بيانيا وذلك برسم (P) مقابل (V) والشكل المعطي يعطي مساحة وهذه المساحة التحتية للمنحنى هي تمثل الشكل . وبالتالي يمكن تعويضها في المعادلة (5) لإيجاد كل من ΔE أو q .

أقصى شغل لتمدد غاز عند ثبوت الحرارة :

نفترض (n) مول من غاز ميثالي في إسطوانة كما ذكر سابقا عند ثبوت درجة الحرارة . ويكون الضغط الخارجي `P علي المكبس والضغط الداخلي للغاز P . فعند حالة الاتزان سيكون `P = P . ولو فرضنا الضغط الخارجي يقل بمقدار قيمة ∂ P فإن الحجم يزداد

بالقيمة dv ويكون الشغل في هذه الحالة مساويا للمقدار بقيمة فرق الضغط الحادث – `P) (dP والتغير في الحجم

$$\partial w = (P` - dP)\, dv \qquad -12$$

$$\partial w = P`dv - dPdv$$

والشق الأخير من المعادلة يهمل لصغر قيمته كمتغيرات . وتصبح المعادلة

$$\partial w = P`dv = Pdv \qquad -13$$

ويكون الشغل المبذول الكلي للتمدد يكون مساويا لسلسلة العمليات Pdv بينما قيمة `P تقل تدريجيا بثبات والحجم يزداد من الحالة الابتدائية إلي الحالة النهائية . وسيكون الناتج رياضيا .

$$w = \int_{v_1}^{v_2} P`dv = \int_{v_1}^{v_2} PdV \qquad -14$$

حيث (V_1), (V_2) الحجوم الابتدائية والنهائية علي التوالي .

وبالنسبة لغاز ميثالي : العلاقة بين الضغط والحجم يعطي بهذه العلاقة :

$$P = \frac{nRT}{'V} \qquad -15$$

وبالتعويض في المعادلة (14) نحصل علي

$$w_{max} = nRT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dV}{V} = n\,RT \;\; \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$w_{max} = 2.303\ n\ RT \log \frac{V_2}{V_1}$$

or $$w_{max} = 2.303\ n\ RT \log \frac{P_1}{P_2}$$

طبقا لقانون بويل

or $$w_{max} = 2.303\ n\ RT \log \frac{P_2}{P_1}$$

مثال : احسب الشغل المبذول عند تمدد 5 مول من غاز الأيدروجين يتمدد عكسيا عند ثبوت الحرارة عند 27°C من واحد الي (0.1) ضغط جو .

الحل

بالتعويض في المعادلة

$$w_{max} = 2.303 \text{ n RT log } \frac{P_2}{P_1}$$

$$= 2.303 \times 8.31 \times 300 \text{ log } \frac{0.1}{1}$$

$$= 28.70 \text{ kj.}$$

مثال : ماهو أقصي شغل يمكن الحصول عليه الحادث من تعدد 10 مول من غاز ميثال يتعدد إنعكاسيا وأيزوثيرماليا عند 27°C من 2.24 لتر وحتي 22.4 لتر ..

الحل

بالتعويض في المعادلة

$$w_{max} = 2.303 \text{ n RT log } \frac{V_2}{V_1}$$

$$w_{max} = 2.303 \times 10 \times 8.31 \times 300 \times \frac{224}{2.24}$$

$$= 57.41 \text{ kj.}$$

مثال : اسطوانة مملوءة بهواء حجمه 5 لتر ومزودة بمكبس عند ضغط 20 جو فإذا تحرك المكبس دفعة واحدة وتغير الضغط الى 10 جو . احسب الشغل الذي يبذله الهواء في عملية التمدد . وإذا تحرك المكبس تدريجيا عند درجة حرارة 27°م .

الحل

$$V_1 = 5L = 0.005 \text{ m}^3$$

ومن قانون بويل يمكن إيجاد (V_2) علي النحو التالي :

$$P_1 / P_2 = V_2 / V_1 \qquad \therefore V_2 = V_1 \times \frac{P_1}{P_2} = 5 \times \frac{20}{10} = 10$$

$$\therefore V_2 = 10 \text{ L} = 0.010 \text{ m}^3$$

$$\because w = P_1 (V_2 - V_1)$$

$$= 20 (0.010 - 0.005)$$

$$= 0.1 \text{ Cal.}$$

$$\text{or } \quad w = 20 \times 101.3 \text{ N.m}^2 (0.01 - 0.005) \text{ m}^3$$

ثانيا :

$$w = n\,R\,T \ln P_1 / P_2$$

وحيث ان قيمة (n) يمكن حسابها من القانون العام للغازات

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT} = \frac{20 \times 5}{0.085 \times (273 + 27)} = 4.065 \text{ mol}$$

وبالتعويض عن قيمة (n)

$$w = 2.303 \times 4.065 \times 8.314 \times 300 \log \frac{20}{10}$$

$$= 7029.032 \text{ j} = 7.029 \text{ kj.}$$

مثال : حدث تلف في أنبوبة تحتوي علي 56 جرام من غـاز النيـتروجين عنـد 10 ضغط جو . احسب الشغل الذي يبذله الغاز أثناء عملية التمدد (عند 27°م) .

الحلــــ

P_1 ضغط الغاز الابتدائي يساوي الضغـط الخـارجي ، P_2 ضغـط الغـاز النـهائي بعـد تسرب الغاز ، ويمكن التعويض عن V_1, V_2 بدلالة الضغط كما يلي :

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1} \quad , \quad V_2 = \frac{nRT}{P_2}$$

$$W = P_2 \left(\frac{nRT}{P_2} - \frac{nRT}{P_1} \right)$$

$$= nRT \left(1 - \frac{P_2}{P_1} \right)$$

وحيث ان (n) $= \frac{56}{28}$ mol, $P_1 = 10$ atm, $P_2 = 1$atm

$$\therefore w = 2 \times 8.314 \times 300 \left(1 - \frac{1}{10} \right) = 4.48956 \text{ kj.}$$

مثال : انفجرت انبوبة بها اكسجين سعتها 1 لتر تحتوي علي 64 جرام . حسـب الشغل الذي يبذله الغاز عند 25°م. علما بأن الضغط الجوى = 101.325 N/m^2 .

الحلــــ

$$n = \frac{64}{32} = 2 \text{ mol} \quad , \quad R = 0.082 \text{ lit atm.deg}^{-1}$$

يمكن حساب (P_1) بالاتبدائي من القانون العام للغازات علي الشكل التالي :

$P_1 (V) = n R T$

$P_1 (1) = 2 \times 0.082 \times 298 = 48.872$ atm

$w = V_1 (P_1 - P_2)$

$= 1 \times 10^{-3} (48.872 - 1) \times 101.325$

$= 4.8506$ kj.

مثال : انبوبة سعتها 5 لتر من غاز معين عند ضغط قدره 20 ضغط جـو . احسـب الشغل المبذول الذي يبذله الغاز أثناء عملية التسرب .

الحلـــ

$w = V_1 (P_2 - P_1)$

$= 1 \times 10^{-3} (20 - 1) \times 101.325 = 9.6258$ kj.

مثال : احسب اقصى شغل يجب بذله عند ضغط 1 ك جرام من النشادر من حجم قدره 1000 لتر الي حجم قدره 100 لتر عند درجة حرارة 27°م .

الحلـــ

$w = 2.303\, n\, r\, T \log V_2 / V_1$

$n = 1000 \times 17$ mole $\qquad R = 1.987$ Cal

$T = 300$ k $\qquad \frac{V_2}{V_1} = \frac{1000}{100} = 10$

الانثالبي :

هذه دالة جديدة والتي تعرف بالانثالبي او المحتوي الحراري والـتي يمكـن تناولهـا للتعبير عن التغير الحراري عند ثبوت الضغط . هذه الدالة تعين بهذه العلاقة

$$H = E + PV \qquad -16$$

حيث ان V, P, E دوال حالة أو وظيفة حالة ، وأيضا (H) – دالة حالة ولا تتـأثر بالعمليات المستحدثة من الحالة الإبتدائيـة إلي الحالـة النهائيـة . إذا التغـير في الانثـالبي ΔH كالتالي :

$$\Delta H = H_2 - H_1 \qquad -17$$

حيث أن H_1, H_2 هي دوال للحالات للنظام ، بالتعويض لهذه القيم للمعادلـة (16) نحصل علي :

$$\Delta H = (E_2 - P_2V_2) - (E_1 + P_1V_1) \quad -18$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta PV \quad -19$$

وحيث أن $P = P_1 = P_2$ فإن :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta PV \quad -20$$

$$d H = d E + \Delta PV \quad -21$$

أي أن المعادلة 21 – هي التغير في الإنثالبي مساويا للتغير في الطاقة للنظام بالاضافة للشغل المبذول بواسطة النظام .

وعندما لا يحدث تغير في الحجم فتكون $dV = 0$ ، $w = 0$ ، $PdV = 0$ وتـؤول المعادلة إلى :

$$q_V = \Delta E$$

وعليه عند ثبوت الحجم فيكون أي تغير الانثالبي يصحبه تغير في الطاقـة الداخليـة للنظام ، ولا يوجد شغل مبذول بواسطة النظام وتكـون الحـرارة الخارجـة مسـاوية لقيمـة التغير في النقص للطاقة الداخلية للنظام .

والعمليات الكيميائية دائما وأبدا ما تحتوي عند ثبوت الضغط ، ويكون التغير للنظام مفتوح للجو الخارجي والمعادلة تصبح كالتالي :

$$q_P = \Delta E + P\Delta V \quad -22$$

$$\text{or} \quad \Delta H = q_P \quad -23$$

$$dH = \delta q_P \quad -24$$

أي ان الزيادة في الانثالبي تساوي الحرارة الممتصة عند ثبوت الضغط عندما لا يكـون موجود سوى الشغل $P\Delta V$ ، ويلاحظ أن الدالـة H تشـبه الطاقـة الداخليـة E أو درجـة الحرارة T دوال لحالة النظام فقط ولا تعتمد علي المسار الذي يسلكه أثناء عملية التفـاعل أو التغير من حالة الي حالة أخرى .

وفي التفاعلات الغازية يكون التغير في الحجم كبيرا جدا . فإذا فرضنا أن حجم الغاز في الحالة الأولي (V_1), (V_2) حجم الغاز في الحالة النهائية .

وحيث أن (n_1) عدد المولات للغاز عند بدء التفاعل ، n_2 عدد مولات الناتج النهائي عند ثبوت كلا من الحرارة والضغط . فمن القانون العام للغازات فإن :

$$PV_1 = n_1RT$$

وبذلك يكون التغير في الحجم

$$P\Delta V = PV_2 - PV_1$$
$$= n_2RT - n_1RT$$
$$= (n_2 - n_1)\ RT$$
$$= \Delta nRT$$

وبالتعويض في معادلة المحتوي الحراري عند ثبوت الضغط

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$
$$\Delta H = \Delta E + \Delta n\ RT$$

وحيث (Δn) عبارة عن الفرق بين مجموع جزيئات نواتج التفاعل .

مثال : كمية حرارة ممتصة 6024.96 جول عند ضغط جو واحد لازمة لتمدد واحد مول من ثلج صهرت عند 0.0°C . إذا علم أن الحجم المولاري للثلج والماء علي التوالي 0.0196 ، 0.0180 لتر . إحسب كل من ΔE , ΔH لهذا التمدد .

الحل

من القانون لإيجاد التمدد الحجمي

$$P\Delta V = P\ (V_2 - V_1) = 1\ (0.0180 - 0.0196)$$
$$= -\ 1.6 \times 10^{-3}\ \text{lit.atm} = -\ 0.162\ \text{j.}$$
$$(1\ \text{lit.atm} = 24.2\ \text{cal} = 101.25\ \text{j})$$
$$\therefore H = E + P\Delta V\ ;\quad 6024.96\ J = E + (-\ 0.162\ J$$
$$\therefore E = 6025.122\ \text{j.}$$

ومن الملاحظ أن الفرق بين E ، H صغير جدا ويهمل .

مثال : تتكسر $MgCO_3$ علي النحو التالي :

$$MgCO_{3(s)} \rightleftharpoons MgO + CO_2$$

لو أن الحجم المولار لمركب كربونات المغنسيوم هو 0.028 لتر وبالنسبة للأكسيد هو 0.011 لتر . أوجد الطاقة الداخلية ΔE إذا علم أن كمية الحرارة الممتصة = ΔH 108.78 kj عند درجة حرارة 900k وضغط جو واحد .

الحل

من هذا التكسير الحراري يلاحظ أن التغير في الحجم للمواد الصلبة المؤدي الي توليد كمية من الغاز (الثاني اكسيد الكربون).

$$P\Delta V = P(V_2 - V_1) = 1\ (0.011 - 0.28) = 0.017$$

$$\text{Solid} \quad = -0.017 \times 101.25 = -1.72\ J.$$

$$\Delta n_{gas} = 1$$

$$= 1 \times 8.31 \times 900 = 7.479\ kj$$

إذا التغير في عدد المولات تحدث كمية كبيرة في التغير للشق ($P\Delta V$) كما ذكر سابقا. ثم

$$\Delta E = \Delta H - \Delta(PV)$$

$$= 108.78 - 7.479$$

$$= 101.301\ kj$$

مثال : في عملية تحول الماء الي بخار عند 100°C وضغط جو واحد يتطلب 40 kj من الحرارة . وإذا كان حجم واحد مول من الماء عند هذه الدرجة هو 0.02 لتر وحجم البخار عند هذه الدرجة من الحرارة 30.0 لتر . فما هو التغير في الإنثالبي والطاقة الداخلية لهذه العملية ؟

الحل

$$\Delta H = q_p = 40.63\ kj$$

$$P\Delta V = 1\ (30 - 0.02) = 29.98\ lit.atm$$

$$= 29.98 \times 101.25 = 3035.5\ j$$

$$\text{and } dE = dH - PdV$$

$$= 40.63 - 3.036 = 37.594\ kj.$$

مثال : حرارة التكثيف لبخار الماء عند ضغط جو واحد ودرجة حرارة 25°C كانت 57.16 kJ –، فما هي حرارة التفاعل عند نفس الدرجة

الحل

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O(l)$$

وحيث ان التغير في المولات (المتفاعلة والناتجة) هي

$$\Delta n = n_{product,} - n_{reaetunts} = 0 - 3 = -3$$

$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$$
$$= -571.676 - (-3 \times 8.31 \times 10^{-3} \times 298)$$
$$= -564.247 \text{ kj.}$$

السعة الحرارية :

الحرارة الممتصة بواسطة النظام يمكن أن تؤدي الي تغير فيزيائي أو كيميائي وأيضا ترفع حرارة النظام . فلو فرض أن كمية صغيرة من حرارة أمتصت بواسطة نظام أو مادة ، فسوف يصاحبها زيادة في الحرارة dT ، بينما لا يحدث تغير آخر . إذا كمية الحرارة المطلوبة لرفع الحرارة للمادة لدرجة واحدة هي :

$$C = \frac{\delta q}{dT} \qquad \text{-1a}$$

حيث C – ترمز للسعة الحرارية للمادة : وينص التعريف العام للسعة الحرارية بأنها كمية الحرارة المطلوبة لرفع الحرارة لمادة معلومة خلال درجة واحدة كيلفن (Kelvin) . وبالنسبة لواحد جرام لواحدة درجة كيلفن تعرف بالحرارة النوعية ، وبالنسبة لواحد مول لواحدة درجة كيلفن تعرف بالسعة الحرارية المولارية وحيث :

$$C = \frac{\delta q}{dT} \qquad \text{-1b}$$

ووحدات السعة الحرارية كما يلي $(j/T)K^{-1}\ mol^{-1}$. السعة الحرارية المولارية هي حرارة خاصة للوزن الجزيئي ، والآن تستبدل قيمة dq بالمقدار $dE + PdV$ في المعادلة (1b) لتعطي السعة الحرارية المولارية.

$$C = \frac{dE + PdV}{dT} \qquad \text{-2}$$

وعند ثبوت الحجم $(dV = 0)$ فإن المعادلة تختصر الي

$$C_V = \left(\frac{dE}{dT}\right)_V \qquad \text{-3}$$

أي أن C_V مساوية لمعدل التغير في الطاقة الداخلية مع التغير في الحرارة عند ثبوت الحجم .

والمعادلة الأخيرة يمكن أن يعاد توزيعها كالتالي :

$$dE = C_V\,dT \qquad -4$$

وعندما تتغير حالة النظام مع تغير الحرارة من $(T_1 \longrightarrow T_2)$ فالمعادلة (4) يمكن أن تصبح :

$$d\,E = C_V\,dT = C_V\,(T_2 - T_1) \qquad -5$$

ولعدد مولات

$$d\,E = n\,C_V\,(T_2 - T_1)$$

$$\text{or} \qquad \partial\,q_V = n\,C_V\,dT \qquad -6$$

وعندما تمتص الحرارة إنعكاسيا عند ثبوت الضغط P فان المعادلة (2) يمكن كتابتها علي النحو التالي :

$$C_P = \left(\frac{dE}{dT}\right)_P + P\left(\frac{dV}{dT}\right)_P \qquad -7$$

والآن بتفاضل المعادلة $H = E + P_V$ مع الإتصال بالحرارة والضغط نحصل علي :-

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_P = \left(\frac{dE}{dT}\right)_P + P\left(\frac{dV}{dT}\right)_P \qquad -8$$

إذا من المعادلة (7 ، 8) نحصل علي :

$$C_P = \left(\frac{dH}{dT}\right)_P \qquad -9$$

وبالتالي فإن C_P مساوية لمعدل التغير فى الانثالبي مع مصاحبة الحرارة عند ثبوت الضغط . وعليه تكتب المعادلة (9) علي النحو عند ثبوت الضغط والانثالبي والحرارة دوال حالة .

$$dH = C_P\,dT \qquad -10$$

وعندما يسخن النظام من $(T_1 \longrightarrow T_2)$ هذه المعادلة (10) يمكن أن تكتب كما يلي :

$$\int_1^2 dH = C_P = \int_{T_1}^{T_2} dT \qquad -11$$

$$bH = nC_P\,dT = nC_P\,(T_2 - T_1) \qquad -12$$

والسعات الحرارية لكل من (C_V , C_P) المادة الصلبة والسائلة ثابتة ولكن بالنسبة للغازات مختلفة .

ويمكن اشتقاق العلاقة بين C_V , C_P بالنسبة لغاز ميثالي علي النحو التالي :

العلاقة بين C_V , C_P

$$dH \quad H = E + P_V$$

وبتفاضل هذه العلاقة بمصاحبة الحرارة :

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dE}{dT} + \frac{d(PV)}{dT}$$

$$C_P = C_V + \frac{d(RT)}{dT}$$

$$\frac{dH}{dT} = C_V + \frac{R(dT)}{dT}$$

$$C_P = C_V + R \qquad -13$$

فعند ثبوت الحجم فإن المقدار $P\Delta V = zero$ فإن المعادلة $C_P = C_V$.

ولقد وجد أن السعة الحرارية عند ثبوت الضغط (C_P) وعند ثبوت الحجم (C_V) للغاز لا تتوقف علي نوع الغاز ولكنها تتوقف علي عدد الذرات في الجزئ الواحد . فجميع الغازات الاحادية ومنها الغازات الخاملة تساوي تقريبا 12.5 جول . علما بأن النسبة المئوية للغازات . ثنائية الجزئية مثل الاكسوجين تقريبا تساوي 21 جول ، وعلى كل بالنسبة لثلاثية الجزئية 29 جول تقريبا . ويمكن القول أن جزيئات الغازات دائمة وفي حركة مستمرة ولا سيما بالنسبة للغازات الخاملة فإن لها حركة انتقال دائمة وهو ما يمثل ذلك بوجود طاقة حركية انتقالية . كذلك تلف الجزيئات حول مركز ثقلها كحركة دوران الأرض ، وبالتالي يوجد طاقة دورانية . وأما بالنسبة للذرات الموجودة في الجزئ ليست ساكنة ولكنها تتحرك في حركة اهتزازية وبالتالي لها طاقة اهتزازية ، ومن هنا يتبين ان السعة الحرارية الجزيئية لا تتوقف علي نوع الغاز وانما تتوقف علي عدد الذرات في الجزئ . وبذلك نلاحظ أن النسبة بين C_P/C_V للغازات أحادية الجزيئية (الهيليوم ، النيون ، الأرجون......) تساوي 1.66 وبالنسبة للغازات ثنائية الجزيئية (الأيدورجين ، النيتروجين ، الاكسوجين ، الكلور) تساوي 1.4 وثلاثية الجزيئية (الأوزون ، ثاني اكسيد الكربون ....) تساوي 1.28 . علما بأن C_V للغازات الأحادية والثلاثية هي

12.46 ، 20.90 ، 29.26 جول علي الترتيب) بينما C_P علي التوالي تساوي 20.77 ، 29.21 ، 37.57) .

مثال : إحسب التغير في ΔE ، ΔH عند تسـخين g 27.7 مـن الزينـون Xe مـن 100°C وحتى 200°C .

الحـلــــ

$$= 27.7 \text{ g of Xe} = 0.21 \text{ mol.}$$

$$C_V = \frac{3}{2}R = 12.47 \text{ jK}^{-1}\text{ mol}^{-1}$$

$$C_P = 12.47 + 8.31 = 20.78 \text{ jK}^{-1}\text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta E = nC_V \Delta T$$

$$= 0.21 \times 12.47\ (473 - 373)\text{ K}$$

$$= 261.85 \text{ j}$$

$$C_P = n\, C_P\, dT$$

$$= 0.2 \times 20.78 \times 100 \text{ k.}$$

$$= 436.80 \text{ j}$$

الباب السابع

الكيمياء الحرارية

Theromochemictry

الكيمياء الحرارية : هو ذلك العلم الذى يدرس التغيرات الحرارية التي تصاحب التفاعلات الكيميائية ، وكذلك العلاقة بين حرارة التفاعل عند حجم ثابت وعند ضغط ثابت ، وأيضا استخدامات حرارة التكوين في حساب حرارة التفاعل . وتعرف دراسة العلاقة بين الأنواع المختلفة من الطاقة مثل طاقة الوضع وطاقة الحركة والطاقة الكهربية والطاقة الضوئية أو الطاقة الحرارية ، ولان الطاقة الكيميائية يمكنها ان تتحول يالي طاقة حرارية أو طاقة ضوئية أو طاقة كهربية والعكس .

$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \quad , \quad \Delta H = -94.05 \text{ K cal}^{-1}$

$C(s) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_4(g) \quad , \quad \Delta H = +12.5 \text{ K cal}$

كما توضح الرموز (s) ,(g) أو (l) علي التركيب لكل من (صلب) ، (غاز) ، أو سائل . كما أن التفاعل الذي يصحبه انطلاق لكمية من الحرارة يسمي بتفاعل طارد للحرارة exothermic reaction . ويجب أن نكتب الأشارة لقيمة (ΔH) بالسالب كما هو مبين في المثال الأول . والتفاعل الذي يصحبه امتصاص حرارة يمسي بتفاعل ماص للحرارة endothermic reaction . كما أن إشارة مثل هذه التفاعلات تكتب بالموجب لقيمة (ΔH) وتعنى القيمة (ΔH) التي تكتب علي يمين المعادلة التغير في المحتوي الحراري لكل من المواد المتفاعلة والمواد الناتجة عند ضغط ثابت وتستبدل(ΔH) اذا حدث التفاعل عد حجم ثابت .

وأنواع الحرارة الناتجة عن التفاعلات كثير منها الحرارة الناتجة عن حرارة الأحتراق، حرارة التكوين ، حرارة الذوبان ، حرارة التعادل ، حرارة الهيدرجة ، حرارة التحول ، حرارة التبخر ، حرارة التسامي ، حرارة تكوين الأيونات في المحاليل .

العوامل التي تؤثر علي حرارة التفاعل :

1- حدوث التفاعل عند ضغط ثابت أو عند حجم ثابت :

وتظهر أهمية هذا العامل عند أجراء عملية التفاعل . فيجب أولا معرفة ما اذا كان هذا النظام يسري عند حجم ثابت ، وهذا يعني أن الحجم يظل ثابت . بمعنى أنه لا

يحدث شغل خارجي ضد الضغط هذا بالنسبة للغازات ، ولكن اذا ترك النظام ليتمدد اثناء التفاعل أي عن ضغط ثـابت فإنه بذلك يتغير الحجم لينتج بذلك شـغل ضـد الضغط الخارجي ($P\Delta V$) ، وأما إذا كان النظام مواد صلبة أو مواد سائلة فإن التغير في الحجم يساوي الصفر تقريبا ولا ينتج شغل ميكانيكي .

2 – الحالة الطبيعية للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة :

من المعلوم أن أي تغير طبيعي يصحبه امداد بالحرارة أو أن يصحبه انطلاق حرارة كما هو الحال في كثر من التفاعلات الكيميائية (التبخر ، الأنصهار ، الذوبان ، والتحول من حالة الي حالة اخري) وتوضح التفاعلات الآتية علي ذلك .

$$H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)} + 58\ K\ cal$$

$$H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} + 68.5\ K\ cal$$

فمن الملاحظ ان حرارة التكوين في المعادلة الاولي لتكوين بخار أقل منها من حالته وهو في صورة سائلة . لأنه في مثل هذه الحالة خرجت كمية من الحرارة كامنة عند تكثيف البخار الي سائل (حرارة التكثيف).

3 – درجة الحرارة

تتغير قيم الحرارة النوعية بتغير درجة الحرارة وأيضا تتغير بتغير حالة التفاعل أي عند سريانه عند ضغط ثابت أو حجم ثابت ، وعند حساب قيمة الحرارة النوعية عند ضغط ثابت فإن الحجم سوف يتمدد بالتسخين وبذلك ليعطي شغلا ميكانيكيا ضد الضغط الخارجي ، بمعنى أنه يستهلك جزءا من الحرارة لعمل هذا الشغل الناتج عند تمدد الحجم . ويلاحظ كما سبق أن $C_p > C_v$ في حساب التسخين بين C_v, C_p .

وعلى العموم سوف نعرض عدة مقارنات بين كل من C_v,C_p كما في الحالات الاتية :

الحالة الاولي :

كما سبق أن تعرضنا سابقا ان التغير في المواد الصلبة أو السائلة يمكننا إهمال التغير في الحجم واعتباره صفر تقريبا أي أن :

$$\Delta H = \Delta E \quad , \quad C_p = C_v$$

وتكون حرارة التفاعل المقدرة عند ضغط ثابت تساوي حرارة التفاعل عند حجم ثابت . كما هو ملاحظ في التفاعلات وتكون فيه المواد المتفاعلة صلبة والمواد الناتجة صلبة أيضا . كما في عملية الاستبدال للمعادلة الآتية :

$$2A\ell_s + Fe_2O_{3(s)} \longrightarrow Al_2O_{3(s)} + 2Fe_{(s)}$$

مثال : أحسب التغير في الطاقة الداخلية عند تحول واحد مـول مـن الثلج الي مـاء عند درجة الأنصهار العادية ، علما بأن

كثافة الثلج = 0.9179 حجم/سم^3

كثافة المـاء = 0.9989 حجم/سم^3

The heat content of ice = 6010 joule / moles

الحل

التغير في الحجم لواحد مول من الثلج الي الماء

$$\Delta V = V_{liquid} - V_{solid}$$

$$V_{H_2O} = 18.015 / 0.9998 = 18.0186$$

$$V_{ice} = 19.645$$

$$\Delta V = -1.6269\ Cm^3 / mole = -1.6269 \times 10^{-3}\ L/mole$$

$$= -1.63 \times 10^{-6}\ M^3 / moles$$

وبذلك يمكن حساب الشغل من القانون

$$w = P\Delta V$$

$$= 1 \times 101.325 \times -1.63 \times 10^{-6} = -1.65 \times 10^{-4}\ kJ$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V = 6010 + (0.1651) = 6010.1651\ J/mole$$

ومن الملاحظ ان التغير في الطاقة الداخلية يساوي تقريبا التغير في الانثالبي .

$= 6010$

ثانيا : بالنسبة للتفاعلات التي تحدث اثناء تفاعلها ظـهور او اختفـاء غـازات فـإن التغير في الحجم يكون كبيرا وفي الحالة يكون الفرق بين كل من $\Delta E, \Delta H$ واضـح . فمـن القانون العام للغازات .

$$PV = \Delta n RT$$

$$P\Delta V = \Delta n RT$$

حيث أن $\Delta V, \Delta n$ يعتبر ان التغير في عدد الجزيئات والحجم علي التوالي . ويوضح القانون الاول للديناميكا الحرارية .

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT$$

ويلاحظ ان التغير في عدد الجزيئات الغازية يمكن أن يمر بثلاث مراحل على الصور الآتية :

النوع الأول

إذا كان التفاعل يكون مصحوبا بزيادة في عدد الجزيئات الغازية كما في التفاعل لتكوين أول اكسيد الكربون الناتج من تفاعل الكربون مع ثاني اكسيد الكربون .

$$CO_{2(g)} + C_{(s)} = 2CO_{(g)}$$

1 zero 2

وبذلك تكون < ΔH أي أن $C_p > C_v$.

النوع الثاني

إذا كان التفاعل يكون مصحوبا بنقص في عدد الجزيئات الغازية كما في تفاعل تكوين الماء من غاز الاكسجين وغاز الأيدورجين وعلى ذلك تكون Δn سالبة وعلى ذلك تكون

$$C_p < C_v \quad , \quad \Delta H < \Delta E$$

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$$

1 ½ zero

$$\Delta n = n_2 - n_1 = \text{zero} - 1.5 = -1.5$$

products – reactants

النوع الثالث

إذا كان عدد مولات المواد المتفاعلة مساوية لعدد المولات النـاتج كما هو ملاحظ في تفاعل تكوين غاز كلوريد الأيدروجين من غازي الأيدروجين والكلور فإن :

$C_p = C_v$, $\Delta H = \Delta E$ وتكون Δn = zeor

$$\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Cl_{2(g)} = HCl_{(g)}$$

½ ½ 1

مثال : إحسب (ΔE): لتحلل كربونات الكالسيوم عند درجة حرارة 1000°م وضغط واحد ، عملا بأن إنثالبي التحلل 176 ك جول / مول .

$$CaCO_{3(s)} + CO_{2(g)} + CaO_{(s)}$$

zero 1 zero

وباستخدام القانون الأول للدينامكا الحرارية

$$\Delta H = \Delta E + nRT$$

$$176 = \Delta E + 1 \times 8.314 \times 10^{-3} (1000 + 273)$$

$$\Delta E = 176 - 10.583 = 165.417 \text{ kJ.}$$

ومن هنا يلاحظ أنه عند تحلل واحد مول من كربونات الكالسيوم عند درجة حرارة 1000°م وضغط جو عادي ، يمتص 176 كيلو جول . باستخدام منها في عملية التحلل 165.417 ك جول تضاف الي الطاقة الداخلي وأما القيمة الباقية وهي 10.583 ك جول قد تستغل في بذل شغل ميكانيكي لعملية التمدد .

2 – إحسب التغير في الطاقة الداخلية لواحد مول من الماء من الحالة السائلة الي حالة البخار . إذا كانت الحرارة الجزيئية للماء للتبخر عند درجة حرارة 25°م وضغط جو 44 ك جول .

$$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(V)}$$

$$\text{Zero} \qquad\qquad 1$$

$$\Delta H = \Delta E + nRT$$

$$\Delta H = \Delta E + 1 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298$$

$$44 = \Delta E + 2.4775$$

$$\Delta E = 41.522 \text{ kJ}$$

وكما هو ملاحظ ان قيمة الانثالبي 44 ك جول يستغل منها 41.59 ك جول يضاف الي الطاقة الداخلية والفرق يستخدم في بذل شغل ميكانيكي للتمدد .

مثال : عند احتراق واحد مول من النفثالين في مسعر مغلق عند درجة الحرارة 25°م انطلقت كمية من الحرارة مقدارها 5151.9 ك جول . احسب اولا حرارة النفثالين .

$$C_{10}H_{8(s)} + 12O_{2(s)} \longrightarrow 10CO_{2(g)} \quad 4H_2O_{(l)}$$

$$\Delta n = 10 - 12 = -2$$

$$\Delta H = \Delta E - 2 \times 8.314 \times 10^{-3}\, 298 \text{ K}$$

$$= -5151.9 - 4.955 = 5156.855 \text{ kJ.}$$

ويلاحظ أن $C_p > C_v$ أي أن الحرارة عند ضغط ثابت اكبر منها عند حجم ثابت .

$$\Delta H = \Sigma \Delta H_{\text{products}} - \Sigma \Delta H_{\text{reactants}}$$

$- 5156.865 = 10 \times (-394)\ CO_2 + -4\ (-286)\ H_2O_{(l)}$

$-\Delta H^\circ\ (C_{10}H_{8(s)}$ formation

$\therefore\ \Delta H$ formation $(C_{10}H_{8(s)} = 72.86$ kJ.

مثال : احسب الفرق بين حرارة إحتراق حمض البنزويك عند حجم ثابت وعند ضغط ثابت عند 27°C . إذا كانت حرارة الاحتراق عند ضغط ثابت هي – 3224.45 ك جول .

الحل

$$\Delta H = -3224.45 = \Delta E + (7 - 7\tfrac{1}{2}) \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298$$

$$-3224.45 = \Delta E - 1.2426$$

$$\Delta H = -3223.20 \text{ kJ.}$$

ويلاحظ أن الحرارة المنبعثة عند ضغط ثابت اكبر من تلك المنبعثة عند حجم ثابت ومن الملاحظ من معادلة التفاعل عند ضغط ثابت أنه حدث نقص في الحجم وهذا يدل علي ان شغلا حدث علي النظام وهذا المقدار يساوي 1.2426 ك جول كما أن هذا المقدار يضاف الي التغير في الطاقة الداخلية ΔE ، ويحدث حينئذ انبعاث زيادة في الحرارة . ويلاحظ أن الفرق بين كل من ΔH و ΔE يعتمد أساسا علي حساب الفرق بين عدد المولات للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة .

مثال : إذا كانت حرارة إحتراق الميثان عند حجم ثابت هي– 884.54 ك جول لكل جزئ جرام عند معدل الضغط ودرجة الحرارة . إحسب قيمة الانثالبي لهذا التفاعل .

الحل

$$CH_{4(g)} + 2O_{(g)} \longrightarrow CO_2 + 2H_2O_{(l)}$$

$$\Delta E = -884.54 \text{ kJ}$$

$$\Delta n = 1 - (2 + 1) = -2$$

$$\Delta H = -884.54 + (-2) \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298$$

$$\therefore \Delta H = 889.495 \text{ kJ.}$$

فمن الملاحظ من المعادلات السابقة أن الاحتراق هو أي تفاعل كيميائي يصحبه انطلاق كمية من الطاقة في صورة حرارة . كما هو الحال عند احتراق غاز الميثان في جو من الاكسوجين ليعطي ثاني أكسيد الكربون والماء . كما هو مبين في المعادلة الآتية .

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O = Heat.$$

والاحتراق ماهو الا تأكسد سريع للمادة ، كما أن هناك أنواع أخري من الاحتراق في عدم وجود الاكسوجين مثل الفوسفور والانتيمون يشتعلان في جو من الكلور مع خروج حرارة وضوء والنحاس يختزق في جو من بخار الكبريت . إذا الاحتراق ماهو الا تفاعل بين مادة ومادة اخرى إحداها ثابتة للتأكسد تسمي بالمادة المختزلة والآخر عامل ومؤكسد يعرف بالمادة المساعدة على الاحتراق مثل :

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + Heat.$$

والأنواع المختلفة من الوقود التي تعطي حرارة عند احتراقها بالاكسوجين يمكن تقسيمها الي عدة أنواع :

النوع الأول : وقود صلب . كما هو الحال في الخشب والفحم وأنواعه المختلفة .

النوع الثاني: وقود سائل . كما هو الحال في نواتج البترول

النوع الثالث: وقود غازي . مثل غاز الاستصباح والغاز الطبيعي

طريقة حساب حجم الهواء اللازم في عمليات احتراق الوقود :

1 – عند إحتراق كمية من وقود صلب . عند إحتراق الخشب أو الفحم بأنواعه المختلفة احتراقا تاما في جو من الاكسوجين ومن المعلوم بأن الكربون الموجود يتحول الي ثاني أكسيد الكربون وكما يتأكسد الأيدروجين الي ماء ولنأخذ مثال للتوضيح :

مثال : عند احتراق واحد كجم من الفحم احتراقا تاما إذا علمت أنه يحتوي علي 66٪ كربون ، 6٪ أيدروجين ، 16٪ اكسوجين ، احسب حجم الهواء اللازم . إذا أجريت عملية الاحتراق عند درجة 27°C.

الحل

C +	O_2	$\longrightarrow$	CO_2
1 gram	1 mole		1 mole
12 gram	22.4 lit		22.4 lit
H_2 +	$\frac{1}{2}O_2$	$\longrightarrow$	H_2O
1 gram	½ mole		1 mole
22.4 lit	11.2 lit		22.4 lit

من المعادلات السابقة يلاحظ أن واحد مكافئ جرام من الكربون 22.4 لتر من الأكسوجين ليعطي 22.4 لتر من الماء . وأن واحد 2 من الأيدروجين مع مول من الأكسوجين ليعطي 1 مول من الماء .

إذا :

$$\text{Wt. of Carbone} = \frac{66}{100} \times 1000 = 660 \text{ gm}$$

$$\text{Wt. of hydrogen} = \frac{6}{100} \times 1000 = 60 \text{ gm}$$

$$\text{Wt. of oxygen} = \frac{16}{100} \times 100 = 160 \text{ gm}$$

وبالتالي يمكن حساب الجرامات الجزيئية من الأكسوجين اللازمة لإحتراق الكربون والأيدروجين .

$$\text{mole of } O_2 \text{ to burn C} = \frac{660}{12} \times 1 \text{ mole} = 55 \text{ gm}$$

$$\text{mole of } O_2 \text{ to burn } H_2 = \frac{60}{2} \times \tfrac{1}{2} \text{ mole} = 15 \text{ gm}$$

عدد الجرامات الجزيئية من الأكسوجين بالعينة .

$$\text{mole of } O_2 \text{ in the sample} = \frac{160}{32} = 5 \text{ mole}$$

∴ الكمية اللازمة الفعلية : يجمع كمية الأكسوجين في عملية إحتراق الكربون والأيدروجين ويطرح القيمة الموجود في العينة .

The amount of O_2 required = 55 + 15 – 5 = 65 moels

The amount of O_2 required = 65 × 22.4 = 1462 lit

من الملاحظ أن الهواء يحتوي علي $\frac{1}{5}$ من الأكسوجين

∴ يمكن حساب حجم الهواء الكلي

The volume of air required = 5 × 1456 = 7280 lit

ولحساب حجم الهواء عند 25°م.

$$\text{Volume of air at } 25°\text{C} = 7280 \times \frac{298}{278} = 7946.67 \text{ lit.}$$

مثال : في المثال السابق حسبت كمية الأكسوجين بالمول وبالتالي يمكن حساب كمية الأكسوجين بالكيلو جرام . ويمكن حساب كمية الهواء بالكيلو جرام كالتالي :

الحل

$$Wt.\ of\ O_2 = 65 \times 32 = 2.080\ k.g.$$

ولما كان $\frac{1}{5}$ الهواء يحتوي علـي اكسوجين ، وبذلك يمكن حساب كمية الهواء المطلوب لعملية الإحتراق .

$$Wt.\ of\ air = 2.080 \times 5 = 10.4\ k.g.$$

مثال : بناءا علي ما سبق . أحسب نسبة كل من المكونات الغازية في المخلوط الغازي الجاف الناتج عن احتراق 1 كجم من الفحم ..

الحل

كما هو مذكور سابقا بأن نسبة الأكسوجين في الجو $\frac{1}{5}$ الهواء الجوي فإن نسبة النيتروجين $\frac{4}{5}$ حجم الهواء الجوي ، ولا يدخل في الاعتبار حجم بخار الماء ، حيث أنه ذكر فقط الهواء الجاف .

$$Wt.\ of\ N_2 = 10.4 \times \frac{80}{100} = 8.32\ k..g$$

ويكون بذلك حسابيا إيجاد قيمة حجم النتروجين من المسألة السابقة كما يلي :

$$Wt.\ of\ N_2 = 10.4 - 2.080 = 8.32\ k.g.$$

ولحساب وزن ثاني أكسيد الكربون نتبع الخطوات التالية :

each 12 g of C give us g of CO_2

$$Wt.\ of\ CO_2 = \frac{44 \times 660}{12} = 2.42\ k.g.$$

$$\%\ of\ N_2 = \frac{8.32}{10.4} \times 100 = 77.46\ \%$$

$$\%\ of\ CO_2 = \frac{2.42}{10.4} \times 100 = 22.54\ \%$$

حساب حجم الهواء اللازم لإحتراق كمية من بترول سائل إحراقا تاما .

أولا : معرفة المكون الموجود في العينة ونكتب المعادلة المطلوبة كل علي حدة حتي يتم تقدير كمية الأكسوجين المستخدمة في عملية الإحتراق ثم تحسب كمية الهواء المستخدمة على أساس أن حجم الأكسوجين $\frac{1}{5}$ حجم الهواء كما هو مبين في المثال التالي:

مثال : وقود سائل يحتوي على 55٪ بالوزن هيبتان ، 45٪ بالوزن أوكتان .

احسب حجم الهواء اللازم لعملية الاحتراق ..

الحل

Wt of heptane = 55 g and Wt of Octane = 45 g

$$C_2H_{16} + 11O_2 \longrightarrow 7CO_2 + 8H_2O$$

$$100\ g + 11\ mole \longrightarrow 7\ mole + 8\ mole$$

$$C_8H_{18} + 12.5O_2 \longrightarrow 8\ CO_2 + 9H_2O$$

$$114\ g + 12.5\ mole \longrightarrow 8\ mole + 9\ mole$$

Wt of O_2 at 27°C. to burn 55 g heptane and 45 g octane.

$$= \left(\frac{55}{100} \times 11 + \frac{45}{114} \times 12.5\right) 2.4\ \text{Volume} \times \frac{300}{273}$$

$$= (6.05 + 4.634\ (22.4 \times \frac{300}{273}) = 270.38$$

وإذا كان المستخدم في حجم الهواء بنسبة 20٪ زيادة .

$$\text{excess of } CO_2 = 1351.9 \times \frac{20}{100} = 270.38$$

The actual air is used = 270.38 + 1351.9 = 1622.28

ويمكن حساب حجم ثاني أكسيد الكربون المتكون عند 27°C

$$\text{Volume of } CO_2 = \left(\frac{55}{100} \times 7 + \frac{45}{114} \times 8\right) 22.4 \times \frac{300}{270}$$

$$= (3.85 + 3.157)\ 22.4 \times \frac{300}{270}) = 172.50$$

$$\text{Volume of } N_2 = 1622.28 \times \frac{800}{1000} = 1297.824$$

تعريفات أخرى للحرارة لبعض حالات ناتجة عن تفاعل كيميائي

1 – حرارة الذوبان : عند إذابة مادة في مذيب فإنه يصحبها تغيرات حرارية ولذلك يجب أن يؤخذ في الاعتبار حرارة ذوبان المواد المتفاعلة وكذلك حرارة نواتج التفاعل . وعلى ذلك يمكن تعريف حرارة الذوبان . بأنها الحرارة المتصة أو الخارجة عند إذابة واحد جرام جزئ من مادة في كمية وفيرة من الماء . بحيث أنه لو قدرنا وحدث تخفيف لتلك المادة بالماء لا يحدث تغير حراري عند التخفيف .

$$MgSO_{4(s)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow MgSO_4aq + (Q)\ k.cal$$

والرمز (aq) يوضح أن المادة توجد علي هيئة محلول مائي وأن كمية الماء كبيرة جدا.

2 – حرارة التعادل : هي عبارة عن كمية الحرارة المنطلقة أو المتصة عند تعادل جرام مكافئ من حمض مع جرام مكافئ من قاعدة في محلول مخفف : وهي تساوي تقريبا 13.7 سعر حراري عند تعادل حمض قوي مع قاعدة قوية ..

$$HCl\ aq + NaOH\ aq \longrightarrow NaCl + H_2O + 13.7\ k.cal$$

حيث ان التفاعل في الواقع يحدث طبقا لهذه المعادلة :

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O + 13.7\ k.cal$$

أي أنه يمكن اعتبارها حرارة التكوين الماء من أيون الهيدروكسيل وأيون الأيدروجين وتختلف هذه القيمة عند تعادل حمض ضعيف مع قاعدة قوية أو العكس ، ويعزي هذا الاختلاف الي انه قد يستهلك جزء من هذه الحرارة في عملية تفكك الحمض الضعيف او القاعدة الضعيفة .

$$HCl\ aq + NH_4OH \longrightarrow NH_4Cl + H_2O + 12.3\ k.cal$$

$$HCl\ aq + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O + 12.9\ k.cal$$

3 – حرارة التكوين : هي عبارة عن كمية الحرارة المنطلقة أو المتصة عند تكوين واحد جزئ من مركب مامن عناصره الأولية كما في الأمثلة الآتية :

$$Fe + S \longrightarrow FeS + 24.00\ k.cal$$

$$2C + H_2 \longrightarrow C_2H_2 + (-53.14)\ k.cal$$

وهذا يعني عند تكوين واحد مركب كبريتيد الحديديوز تنطلق كمية من الحرارة مقدارها 24 سعر حراري وبينما عند تكوين الأسيتيلين تمتص كمية من الطاقة مقدارها 53 سعر حراري .

4 – حرارة تكوين الرباط : هي كمية الحرارة اللازمة لتكوين رباط بين ذرتين مختلفتين او متساويتين ويمكن حسابها بالمثال التالي . في حساب تكوين الميثان ولحساب تكوين الميثان .

يتم إحتراق الميثان حرقا تاما وتحسب كمية الحرارة اللازمة للأحتراق وقد وجدت تساوي 214 سعر حراري . ثانيا ويتم حرق عناصر المكونات لجزئ الميثان وهما الكربون والأيدروجين وقد وجدت 98 سعرا حراريا ، 69 سعر حراريا علي الترتيب . وحرارة تحويل الكربون الصلب الي ذرات 150 سعر حراري حجم ذرة وحرارة تحويل جزيئات الأيدروجين الي ذرات 51.500 ك سعر حراري جم ذرة .

ثالثا : يحسب حرارة التكوين كما يلي :

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + 214.0 \text{ k.cal}$$
$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 98.0 \text{ k.cal}$$
$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O + 69.0 \text{ k.cal}$$

وبالتالي تكون القيمة

$$C + 2H_2 \longrightarrow CH_4 + Q$$
$$98 + 2 \times 69 \longrightarrow 214 + Q$$
$$\therefore Q = 22 \text{ k.cal}$$

وبما أن الميثان يتكون من أربع أربعة من $C-H$ فيكون نصيب كل رباط

$$\frac{378}{4} = 94.5 \text{ k.cal}$$

وبالنسبة للأسيتلين يمكن حسابه كالتالي : علما بأن تكوينه من الكربون والأيدروجين (– 53.0) إذا

$$= -53 + (2 \times 150) + 92 \times 51.5) = 350 \text{ k.cal}$$

وبالتالي نجد أن الاسيتلين

$$H-C{=}C-H$$

,من المعلومات السابقة فإن قيمة $C-H$ تساوي 94.5 سعرا حراريا . فيكون الناتج $94.5 \times 2 = 189$. فنطرح القيمة 189 من 350 فيكون المتبقي هو قيمة $C \equiv C$ وهي 161 سعر حراري .

قانون هيس للحاصل الحراري الثابت :

كمية الحرارة المنطلقة او الممتصة في أي تفاعل تكون دائما ثابتة مهما اختلفت طرق التحضر . فمثلا يمكن تحضير كلوريد الأمونيوم من النشادر وغاز كلوريد الأيدروجين والماء. وكذلك يمكن تحضير ثاني اكسيد الكربون من الكربون والأكسوجين في خطوة واحدة أو عدة خطوات . ففي التفاعل (تحضير كلوريد الامونيوم) يتفاعل النشادر مع كلوريد الأيدروجين لتكوين كلوريد الأمونيوم وتنطلق كمية من الحرارة Q1 .

$$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(g) + Q_1$$

يذاب غاز كلوريد الامونيوم في الماء وينتج كمية من الحرارة (Q_2) (حرارة ذوبان)

$$NH_4Cl(g) + aq \longrightarrow NH_4Claq + Q_2$$

ويتضح أن كمية الحرارة الناتجة (Q2 + Q1) هي كمية الحرارة لتكوين محلول كلوريد الأمونيوم .

وفي الطريقة الثانية يذاب كلا من النشادر وكلوريد الأيدروجين في الماء . ثم يخلط كل من كلوريد الأيدروجين والنشادر المذاب في الماء ليعطي كمية من الحرارة وهي حرارة التفاعل وبالتالي تكون محصلة المجموعة الحراري في الخطوة الثانية مساوية لمجموعة الحراري للخطوة الاولي ، أي أن كمية الحرارة ثابتة مهما اختلفت طرق تحضير المادة عند نفس الظروف .

أسئلة عن الكيمياء الحرارية

والديناميكا الحرارية

1 – تكلم عن الشغل المبذول اثناء تعدد غاز ي مكبس عند ثبوت الحرارة ؟

2 – اكتب عن :

أ – قانون عدم فناء الطاقة .

ب – الانثالبي عند ثبوت الضغط والحجم.

جـ – العلاقة بين كل من C_v, C_p .

3 – ماهي العوامل التي تؤثر علي حرارة التفاعل .

4 – اذكر الأنواع المختلفة من الوقود التي تعطي حرارة عند احتراقها في جو من الأكسوجين . ثم بين كيف يمكن حساب حجم الهواء اللازم في عمليات احتراق الوقود ؟

5 – اكتب نبذة عن :

أ – حرارة الذوبان

ب – حرارة التبادل

جـ – حرارة التكوين

د – حرارة تكوين الرباط

هـ – قانون هيس للحاصل الحراري الثابت :

الباب الثامن

التآكـــل Corrosion

من المعلوم ان التآكل ماهو إلا تلف تدريجي للفلزات أو تغـير كيميـائي . بمعنـى أن الفلز يتحول إلي أكسيد كما يظهر بوضوح في الحديد عندمـا يتحـول الي اكسـيد الحديـد . ويلاحظ أن الفلز عندما يتحول الي اكسيد فإنه بالتالي يفقد بعض خواصه . مثـل الطـرق ، مقاومته وقابليته للسحب .

أنواع التآكل :

1 – تآكل بواسطة التعرية وهذا يظهر بوضوح بسبب تعريته أو تفتـت سـطح الفلـز كما في نزع البوية من على سطح السيارات حيث يظهر تآكل في جسم السيارة .

2 – تآكل إجهادي وهذا ينتج عن جهد داخلي فى الفلز وهو في الواقع ضغـط واقـع علي جزيئات الفلز .

3 – تآكل إعيائي وهو ناتج عن وجود الفلز في وسط إتـلافي . والتـآكل عمومـا الـذي يحدث في مثل هذه الأوساط مثل الهـواء الرطـب ، وجـوده في منطقـة صناعيـة ، أوسـاط حمضية أو قاعدية . وعلى العموم قد يسكن التآكل عند الوصول الي منطقة لا يحدث بعدها عملية تآكل . كما في تآكل الرصاص في حمض النتريك . حيث يتكون اكسـيد الفلـز علـي السطح فيمنع وصول الحمض الي سطح المعدن . وفي بعض الأحيان قـد يحـدث التـآكل في الحمض ويصبح السطح هش مما يجعله أكثر عرضه للتآكل .

1 – مكافحة التآكل :

التآكل له أضرار جسيمة في الصناعة ممثلة للدولة أو لأصحاب الشركات . مثال ذلك تآكل القضبان الحديدية ، صهاريج المياه ، الغلايات ، هياكل السيارات وهذا بدوره يؤثر علي الاقتصاد القومي . لهذا نجد أن التآكل هو عدو الصناعة الأول للدول وللفرد.

ومن هنا نجد أن معظم الفلزات تتعرض للتآكل المستمر كمـا في خزانـات الميـاه فـوق أسطح المنازل ، مستودعات حفظ البترول . لذا نجد أن الإهتمام الاكبر لمكافحة التـآكل . لأن تآكل المستودع ليس من الناحية الاقتصادية للمستودع نفسه بل أيضا تفتـت جزيئـات الفلز داخل البترول السائل مما يؤثر عليه من الناحية النوعية للبترول . وناتج التآكل إنما

يرجع الي وجود مواد إتلافية قد تكون من التربة أو المياه الملحية أو الرطوبة أو المركبـات الكبريتية ، وهذا ناتج من الشوائب التي توجـد في المركبـات البترولية . فمـن المعلوم أن المركبات البترولية وهي في الصورة النقية ليس لها تأثير علي أسطح الفلـز لأنـها لا تتـأين وبالتالي فهي رديئة التوصيل الكهربي . كما أن البترول عند تركـيزه يضـاف بعـض المـواد الكيميائية وهي في حـد ذاتـها هـي السبب الأول للتـآكل . منـها أحمـاض الكـبريتيك ، الهيدروكلوريك ، الفلوروهيدريك ، وثاني أكسيد الكبريت ، كذلك أيضا التآكل في البواخر العملاقة .

ولهذا نجد أن مكافحة التآكل من ذوي المصالح أمـر بـالغ الأهميـة ، وبالتـالي يكبـد الحكومة أموالا طائلة . لذا نجد المختصون لا يألون جهدا في مكافحته والأعداد المسـتميت من أجل الوصول الي أفضل الأساليب لمكافحة هذا الخطر .

أساس ميكانيكية التآكل :

من حيث المبدأ يوجد فرق بين الصدأ والتآكل . فالصدأ ينشأ من اتحاد الأكسـوجين والفلز كما في حالة صدأ الحديد في وجود ظروف مناسبة . ولكن التآكل ماهو الا تفاعل أو تغير كيميائي في أقطاب الكاثود أو الأنود . وإن كان الاثنان ماهمـا الا عمليـة كيميائيـة . وتقع ميكانيكية التآكل في حالتين .

1 – تآكل كيميائي :

وهذا النوع من التآكل كما يحدث في محركات الاحتراق ، مواسير العـادم ، أكسـدة النحاس والفضة ، ويمكن ذكر حالات التآكل بواسطة التفاعلات الكيميائية الآتية .

أولا : اتحاد فلز مع لا فلز . كما في اتحاد الأكسوجين مع الحديد في وسط جاف .

$$2Fe + O_2 \longrightarrow 2FeO$$

ثانيا : اتحاد فلز مع لا فلز في وسط رطب كما في صدأ الحديد

$$Fe + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Fe(OH)_2$$

ومن الواضح ان الحديد والفولاز لا يصـدأن في الهـواء الجـاف عنـد درجـات حـرارة عادية . ومن الواضح ان هيدروكسيدات الحديد المتكون يتفكك الي أكسيد الفلز مع خـروج الماء علي هيئة بخار .

$$Fe(OH)_2 \longrightarrow FeO + H_2O$$

ثالثا : تفاعل الحمض مع الفلز : كما يظهر في تطويس الفضة بتفاعلها مع مركبات كبريتيد الهيدروجين ليعطي كبريتيد الفضة في جو رطب .

$$2Ag + H_2S \longrightarrow Ag_2S + H_2 \uparrow$$

رابعا : تفاعل بالإزاحة : إزاحـة الأيدروجـين مـن المـاء المحتـوي عـلي مـواد عضوية مذابة .

$$M + 2H_2S \longrightarrow M(OH)_2 + H_2 \uparrow$$

وكثيرا ما يتحد الأكسوجين في الماء مع الأيدروجين المنتشر ليعطي الماء كما في المعادلة الآتية :

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O$$

ويمكن تفسير ذوبان الفلز علي النحو التالي .

$$M \longrightarrow M^{++} + 2e^- \quad (1)$$

$$2H_2O + 2e^- \longrightarrow 2OH^- + 2H^- \quad (2)$$

$$M + H_2O^- \longrightarrow M^{++} + 2OH^- + 2H^+$$

ومن الملاحظ أن أيونات الهيدروكسيل تتفاعل مع أيونات الفلـز مكونـة بذلـك صـدأ الحديد .

$$Fe^{++} + 2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2$$

خامسا : إحلال أيونات فلز بواسطة فلز آخر

$$M` + MSO_4 \longrightarrow M`SO_4 + M$$

سادسا : تأثير ثاني أكسيد الكربون المذاب في الماء (حمـض الكربونيـك) : كمـا هـو مبين في المعادلة الاتية :

$$Fe + CO_2 + H_2O \longrightarrow FeCO_3 + H_2 \quad (1)$$

$$4FeCO_2 + O_2 + 10H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_3 + 4H_2O + 4CO_3^- \quad (2)$$

$$2Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O \quad (3)$$

الخطوة (1) يتفاعل الحديد مع ثاني أكسيد الكربون ليعطي كربونات الحديـدوز ثـم يتفاعل الحديدوز مع الأكسوجين الموجود في الماء خطوة (1) ليهبط هيدروكسيد الحديديك. ثم يبدأ المركب في الخطوة (2) يتكسر صدأ الحديد كما في الخطوة رقم (3).

سابعا : التآكل الناتج من استعمال ماء الأمطار في الغلايات من المعلـوم أن مـاء الأمطـار يحتوي علي بعض المركبات مثل الكبريتيك ، النشادر . حيث تتفاعل المياه مع أكاسـيد الكبريت . كما أن المياه تحتوي علي بعض الأحيان علي كبريتات الكالسيوم أو كبريتـات المغنسيوم الضارة . وقد يتفاعل كل منهما مع كلوريد الصوديوم كما في هذه المعادلة .

$MgSO_4 + NaCl$

شكل (٢)

$MgCl_2 + Na_2SO_4$

$$MgCl_2 + H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + HCl$$

$$Mg(OH) \xrightarrow{\text{حرارة}} MgO + H_2O$$

2 – التآكل الكهروكيميائي

كما في حالات خلايا الأقطاب ويه يتم تلـف سـطح الفلـزات بنـاءا علـي مـرور تيـار كهربي من خلال محلول اليكتروليت في منطقتـين مختلفتـين في الـتركيز ومتصـل بينـهما بقنطرة والمنطقة الأولي تحتوي علي الأنود والثانية علي الكاثود. وكمـا في تـآكل الفـولاز في الجو الرطـب وفي مـاء البحـر، في الأحمـاض، القلويـات، في الأرض كمـا في تـآكل عمـود الكهرباء فإنه ينشأ خلايا جلفانية أو خلايا الـتركيز Concentration cell. ويرجـع الي وجود نشأة تيارات كهربائية مسببة لهذا التآكل ويوجد أنواع كثيرة منها:

أولا : خلايا كهروكيميائية Electrochemical cell وتنشأ عن :

1 – الاختلاف في أنواع الفلزات   2 – وجود شوائب في الفلز

3 – خدوش علي سطح الفلز   4 – اختلاف في رطوبة التربة

5 – اختلاف في تهوية التربة وكمية الاكسوجين .

ثانيـا : إزدواجـات حراريـة Thermocouples : اختـلاف في درجـات حـرارة في مناطق مختلفة في الفلز نفسه .

ثالثا : تيارات هوائية: وغالبا ما تنتج عن خطـوط الضغـط العـالي الكـهربي أو خطـوط الترام ، مراكز توليد الكهرباء . لذا يجب الاحتراس من هذا النوع من التآكل لشدة خطورته . لذلك يجب بحثها بشئ من التفصيل .

السلسلة الكهروكيميائية القياسية
Standard electrochemical series of the elements

وهذه السلسلة تحدد الجهد القطبي بمقارنته بجهد الأيدروجين الذى يعتـبر مسـاويا للصفر .

جدول (1) جهد الأقطاب مقاسه عند 20م

Elements		Standard E (Volts	
Li	–	– 3.045	1- شدة الاذابة
K	–	– 2.924	
Ca	–	– 2.87	2 – فلزات رخيصة
Na	–	– 2.715	3 – فلزات متوسطة
Mg	–	– 2.34	
Al	–	– 1.67	في خواصها
Mn	–	– 1.10	4 – تستبدل
Zn	–	– 0.76	
Cr	–	– 0.71	هيدروجين الحمض
Fe	–	– 0.43	
Cd	–	– 0.40	
Co	–	– 0.28	
Ni	–	– 0.25	
Sn	–	– 0.14	
Pb(II)	–	– 0.13	
H	±	+ 0.0	
Pb(1)	+	+ 0.13	
Bi	+	+ 0.23	
Cn	+	+ 0.34	1 – ضعيفة الاذابة
Ag	+	+ 0.80	2 – خالية
Hg	+	+ 0.86	
Pt	+	+ 1.20	3 – خاملة او ضعيفة
Au	+	+ 1.70	

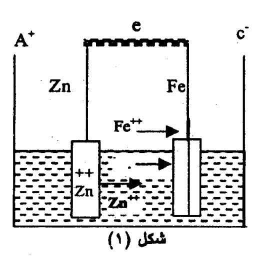
ففي الجدول (1) سوف نورد قيم الجهد القطـبي لبعـض الفلـزات وهـذا الجدول يدل علي النشاطية الكيميائية للفلزات . كما هو ملاحـظ أن الفلـزات الـتي تقـع أعلـــى الأيدروجـــين أشـــد نشاطية وأعلى من الفلزات الـتي تقـع أسـفل منطقـة الصفـــر للأيدروجـــين . وعموما فإن الفلـز الأعلـى في السلسـلة يحل محل الفلز الذي يليه مباشـرة في أملاحه . والفلـــز الـذي يقـع في أعلـى السلسـلة .يحـل مـــع الأيدروجـــين في الحمض أما الفلزات الـتي تقـع أسـفل عنصـــر الأيدروجـــين فـــلا تســـتطيع الإحلال.

مما تقدم نجد أن الفلزات النقية والسبائك الوحيـدة السـطح (الطـور) تقاوم الصدأ جيدا . أما السبائك التي تتكون من عدة أطوار مختلفة فإنـها تملـك جـهودا مختلفة. لذا تمثل كعمود كهربي ولهذا فهي سهلة التـآكل. وأيضـا نجـد الفلـز منخفـض الجهد يكون مصعدا ويتآكل أما الفلز الأعلى في الجهد لا يتآكل لقيامه بدوره مهبطا مثـال ذلك .

الحديد مع الزنك كما في طلاء الحديد بـالزنك . يـذوب في الالكـتروليت في حـين لا يتآكل أما القصدير فيصبح المهبط ولا يتآكل .

الخلية الجلفانية Galvanic Cell

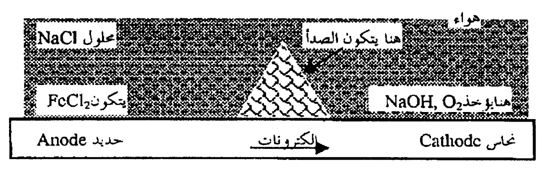
تتكون الخلية من قطبين مختلفين ومغموسين في محلول الكتروليتي . ويعتبر القطـب ذى القوة المحركة الكهربائيـة الأعلـى هـو المصعـد (الأنـود) وعليـه تتـم عمليـة الاكسـدة Anodic Oxidation وفى المقابل يوضـــع الكاثود (المهبط) وتتم عليه عملية الاخـتزال Cathodic reduction كمـا هـــو مبـــين بالشـكل (1) . وتنفصـــل أيونـــات الزنـــك وتترسب أيونات الحديـد (المحلـول) علـى القطـب (C^-) وتتحـــرر الالكترونـــات في الدائرة الخارجية متجهة نحو المهبط وعليه تقوم الالكترونات بتعادل الشحنات الموجبة علي الأيونات الاتية من المحلول الموجـودة علي المهبط .



شكل (١)

والخلية الجلفانية تحول القدرة الناشئة عن التفاعل الكيميائي الي قدرة كهربية .

ولنا أن نلاحظ أيضا لو أن جسم معين مكون من جزئين أحدهما من الحديد والآخـر من النحاس ومغموس فى محلول من كلوريد الصوديوم . فنجد أن التيار يسير من الحديـد (المصعد) الي النحاس (المهبط) . (كتجربة عملية) . ونجد أن الناتج في الوسط السائل يوجد هيدروكسيد الحديدوز الذي يرتبط أيضا بالاكسوجين ليعطي صـدأ الحديـد الأصفـر شـكل (2).



شكل (٢)

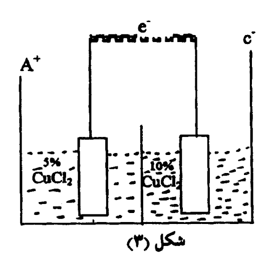
ومثال ذلك من هذا النوع من التآكل هياكل السيارات فالهيكل المؤلف من الفولاز يقوم مقام المصعد بينما يكون النحاس الاصفر (المهبط) . لـذا نجـد أن سـرعة التـآكل الجلفـاني تعتمد علي المساحات النسبية للفلز (المهبط) والمصعد وتتناسب طرديا مع قيمـة الكسـر أي مساحة المهبط / مساحة المصعد . أي أن منطقة مصعدية صغيرة نسبيا تتآكل بسرعة أكـبر من منطقة كبيرة نسبيا .

ويمكن تفسير سبب التآكل السريع للبراشيم (البنط) الفولازية المستعملة لفصل القطـع النحاسية ففي هذه الحالة تتلف مثل هذه البراشيم بسرعة بينما في كثير من الأحيان إهمال التآكل الحاصل للصفائح الفولازية باستعمال براشيم من النحاس .

خلية التركيز :

تتكون خليـة الـتركيز مـن قطبـين مـن نـوع واحد مغموسـين في محلولـين مختلفـي الـتركيز . والقطب الموجب في هذه الحالة هو القطب الموجود في التركيز الأقل (Anode) .

وتسير الالكترونات من المصعد الي المهبط من خلال سـلك التوصيـل الخـارجي للدائـرة وبذلـك يتآكل المصعد ويظل المهبط كما هـو علـي العكـس من الخلية الجلفانية .



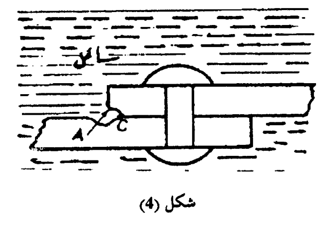
شكل (٣)

أنواع خلايا التركيز :

1 – خلايا الأيونات الفلزية Metal ion cells 2 – خلايا الاكسوجين Oxygen Cells

1 – خلايا الأيونات الفلزية

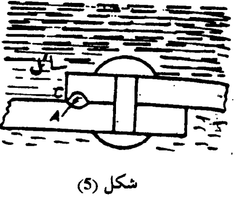
يمثل الشـكل (4) خليـة تركـيز لأيونات فلز حيث يكون التـآكل مـن المنطقـة المتصلـة بواسـطة البراشـيم . فكلما اقتربنا من منطقة البراشيم الذي يربط الصفحتين يتدرج الفراغ الفاصل بين الصفحتين . وفي المنطقـة البعيـدة



شكل (4)

عن البراشيم حيث يكون السائل في حركة دائمة فيكون تركيز الأيونات منخفض نسـبيا . كما هو مبين عند النقطة (A) وعند النقطة(C) يكون أيون الفلز مرتفع .

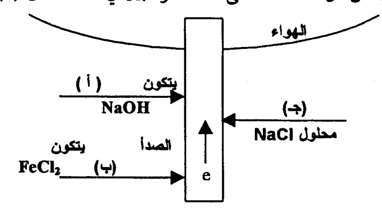
وفي الشكل (5) تكون النقطـة الداخليـة (A) تركيز الاكسـوجين عاليـا أي أن تركـيز الفلـز في الفتحـة (C) مرتفـع وعنـد (A) منخفض أي أن السـائل يبقـي راكـدا وعليـه تكـون النقطـة (A) مصعـدا بالنسبة للنقطـة (C) الداخلية .



شكل (5)

2 – خلايا تركيز الاكسوجين :

في هذا النوع بالذات يجب أن نركز علي أهميـة وهـي أن المنقطـة ذات الاكسـوجين منخفض التركيز مصعدا بينما يصبح الأعلى في التركيز المهبط . ويمكن اجراء تجربة على هذا النوع من الخلايا . وذلك بتعليق صفيحة من الفولاز في وعاء بـه مـاء . سـنلاحظ بعـد فترة من الزمن أن التـآكل يكـون أكـثر وسـريع في المنطقـة السـفلي عـن المنطقـة الأعلـى . والسبب في ذلك يرجع الي أن الاكسوجين يتحرر علي سطح الماء وينتشر نحو الأسفل ونجد أن الاكسوجين عند مقدمة الفولاز أعلى في التركيز من المنطقة السفلي ولهـذا السـبب فـإن عملية التآكل تكون أقل من المنطقة الأعلى . كما هو مبين في هذا الشكل (6) .



شكل (6)

في هذا الشكل تكون المنطقة (أ) حيث الهواء بسهولة مهبطا (الاكسوجين الاكـثر) والمنطقة (ب) الأعمق في المحلول (الاكسوجين أقل) وعند النقطة (جـ) يتلاقي (أ) و (ب)

فيتكون غشاء من $Fe(OH)_2$ أي ينشأ إختـلاف في الـتركيز وتظـهر الإصابـة عاليـة عنـد المنطقة (جـ) .

الخواص الخاملية للفلزات Passivation

لو نظرنا في السلسلة الكهروكيميائية ووضع العناصر بهذا التسلسل وأن هذا التسلسل لم يوضع وليد فكرة ولكن رؤي أن طبيعة سطح الفلز له تأثير كبير علي ميل الفلز للتآكل . فإذا تفاعل وسط التآكل مع الفلز ليشكل فيما بعد طبقة متماسكة علي سطح الفلز بحيث تمنع استمرار تآكل الفلز يمكن أن تقول أن الفلـز اصبـح في حالـة خاملـة (عديـم التـآكل) وعليه تغير في وضع الفلز في السلسلة . وتوجد نظريات لشرح الخواص الخامليـة للفلـزات وسوف نسوق منها .

1 – نظرية الطبقة الحامية Film theory

وفيها يمكن القول بأن عملية الخمول قد تحدث بسـبب تكويـن طبقـة غـير مسـامية واقية علي سطح الفلز وغالبا ما تكون هذه الطبعة اكسيدية مثل NiO, Cr_2O_3, PbO .

2 – نظرية التركيب الالكتروني Electron configuration theory

وهذه النظرية تعتمد أساسا علي توزيع الالكترونـات في المـدارات الخارجيـة للفلـز . ويلاحظ أن العناصر أو الفلزات التي دائما ما تتصف بالخاملية تكون دائما في المجموعات الانتقالية من الجدول الدوري مثل الكروم ، النيكل ، الكوبلت ، الحديد ، المولبيديوم أي تحتوي علي مدارات داخلية فرعية وغير كاملة أي هناك مستويات من المدارات غير كاملة وسوف نشرح بعض من هذه الأمثلة لتفسير ذلك .

عنصر الالومونيوم Aluminium

بالرغم من أن الالومنيوم يقع في سلسلة الكهروكيميائيـة في مجموعـة العنـاصر العليـا ويعتبر من الفلزات القوية الفعالة أي أن لا يتآكل تحـت تأثير العوامـل الجويـة العاديـة وبالسهولة التي يتآكل بها الحديد مثلا بهذه السرعة الـتي يتـآكل بـها الأخـير . فعنصـر الالومونيوم يكون غشاءا (طبقة) متماسكة بما تساوي 1×10^{-3} سم من اكسيد الالومونيـوم وهذه الطبقة تحمي الفلز من التآكل . أما في حالة الحديد فإننا نلاحظ تكوين طبقة ولكـن ليست متماسكة ولذلك فإنها غير قادرة علي حماية الفلز من التآكل .

عنصر الحديد Iron

بناءا علي ما سبق فإن فلز الحديد يكون طبقة هشة ويذوب في الآحماض المخففة وتحت ظروف عادية . إلا أن بعض المواد المؤكسدة القوية مثل حمض النتريك المركز تكسبه مناعة .

عنصر الرصاص Lead

يعتبر الرصاص من العناصر الذي يكون اكاسيد تحميه من عملية التآكل ففي حمض الكبريتيك حيث يشكل طبقة رقيقة وكثيفة ومتماسكة من كبريتات الرصاص تكسبه هذه الخاصية الخاملية (Passivation) وتحميه من استمرار التآكل ونلاحظ أن الرصاص هو العنصر الوحيد الذي يستعمل في أقطاب البطاريات في السيارات وكذلك في مواسير الصرف الصحي في المنازل .

عنصر الكروم Chrome

كما هو الحال في عنصر الالومونيوم فإن الكروم يأخذ نفس التأثير حيث يتغطي الكروم بطبقة واقية من اكاسيدة وغير مرئية للعين المجردة وتجعله عديم التآكل تجاه الأحماض وخلافه . ولذلك يؤخذ الكروم كثير في السبائك حيث يشكل خلطة شبة قوية وبنسبة معينة بالنسبة للفلز الآخر علي الأقل $^1/_8$ الفلز الآخر كما في حالات كروم – حديد، كروم – نيكل . مثل هذه السبيكة تقاوم التآكل حيث تشكل طبقة واقية للفلز الآخر .

الطرق الوقائية :

من التجارب التي أجريت لمعرفة التآكل وميكانيكيته أمكننا التوصل الي عدة طرق لتجنب أو منع عملية التآكل .

وهذه الطرق المستخدمة لتجنب التآكل هي :

1 – عمل سبائك لزيادة مقاومة الفلز .

2 – يغطي الفلز بمادة أخري ذات مقاومة شديدة التآكل وقد تكون هذه المادة مكونة من فلز أو مادة عضوية .

والفلزات عموما تنقسم الي قسمين بالنسبة لمقاومتها للتآكل في درجة حرارة وتركيز معين .

1 – فلزات ثمينة . منها الذهب ، الفضة ، البلاتين وهذه المعادن مقاومة للتآكل

2 – فلزات رخيصة وأيضا تنقسم الي قسمين :

أ – فلزات تقاوم التآكل ومنها الالومونيوم ، الكروم ، الرصاص .

ب – فلزات لا تقاوم التآكل ومنها الحديد .

وعموما أن يؤخذ في الاعتبار عدة أمور وهي أخذ الفلز وكيفية تشكيله . فمثلا هل يعقل أن يؤخذ قطعة من الالومنيوم في تشكيل ساعة . أو قطعة من الحديد في بناء موتور سيارة ولكي نقاوم عملية التآكل بأخذ الطرق الآتية .

1 – طلاءات عضـوية Organic Coating

2 – طلاءات لاعضوية Inorganic Coating

3 – طلاءات فلـــزية Metallic Coating

أولا : الطلاءات العضوية

وتشمل عدة أمور طلاء بالبوية Paints ، طلاءات بالراتنج Resins ، الورنيش Varnishes . وهناك أنواع أخرى لمنع التآكل باستخدام الشحوم ، القطران .

ويجب أن نأخذ في الاعتبار أن مثل هذه الطلاءات لا تقاوم الحرارة بمعنى يمكن أن تحترق أو علي الأقل تتشقق بفعل العوامل الجوية . إلا أنه في بعض الأحيان وباستمرار التجارب توصل الكيميائيون الي تركيبة معينة من الدهان عند الاحتراق المباشر تحترق عند السطح فقط ثم ينتفخ السطح تاركا مسافة عن بقية الطبقة الواقية للسطح لتمنع استمرار عملية الاحتراق للسطح للفلز . الا أنه يوجد قبل عملية الطلاء أن يبطن الفلز أولا بمادة لاصقة ودائما من أكاسيد الفلزات كما في أكسيد الرصاص الأحمر أو كرومات الرصاص أو كرومات التوتيا . ومن المعروف بعد جفاف هذه الدهانات تكون لها قشرة (Scale) وليست سميكة بحيث تمنع الغازات الي السطح الفلز أي لو تركت بمفردها لا يمنع الفلز من التآكل. مما يدل الأخذ ان يطلي السطح بمادة آخري عضوية مانعة لمرور مواد التآكسد الي سطح الفلز أي لو تركت بمفردها . لا يمنع الفلز من التآكل . مما يدل الأخذ ان يطلي السطح بمادة آخري عضوية مانعة لمرور مواد التآكسد الي سطح الفلز .

ثانيا : طلاءات لا عضوية Inorganic Paints

وتشمل هذه الطلاءات علي المواد الخزفية ، كما في أدوات المطبخ الثلاجات الغسالات وهذه الأنواع تتحمل الحرارة الا أنها سريعة الكسر بالطرق . وهذه الطبقة عبارة

عن طبقة من الفوسفات تغطي علي الحديد وذلك بغمس القطعة المراد تغطيتها عند درجـة حرارة 100°م .

$$3Fe + 2H_3PO_4 \longrightarrow \underset{\text{Thin layer Coating}}{Fe_3(PO_4)_2} + 3H_2$$

وتجري هذه العملية أولا بتفاعل حمض الفوسفوريك مع الحديد فيكون علي السـطح فوسفات الحديد وتوضع ثانيـا كميـة مـن الفوسـفات زائـدة فنحصـل علـي طبقـة شـديدة الالتصاق ولا تذوب في الماء .

وفي معامل التكرير تستخدم المواد اللدنة ومحطات حفر آبار البـترول البحريـة وهـذه اللدائن المعروفة تحت اسم Epoxy polymide وقـد تسـتخدم طبقـة مـن مـادة Epoxy phenolic علي مادة سليكات الزنك وأولا وقبل كل شئ الصنفرة لسطح الفلز .

أما في الأفران : أولا تستخدم طبقة من سيليكات الزنك ثم طبقة اخري من سيليكات الالومونيوم .

ثالثا : طلاءات فلزية

هذه الطريقة تستخدم لاعطاء الفلز مواصفات خاصة . كمـا يوجـد نوعـان مـن أنـواع الوقاية وهما :

1 – وقاية مهبطية Cathodic Protection

وفيه يكون جهد فلز التغطية أعلـى مـن جـهد الفلـز الأساسـي . ويجـب أن تكـون التغطية كثيفة لمنع حـدوث الخـدش ، إذ أن الفلـز الأساسـي يكـون مصعـدا في الأقطـاب الجلفانية وعندئـذ يتـآكل ومـن هـذا النـوع مـن التغطيـة للحديـد والفـولاز ، الرصـاص ، النحاس، النيكل .

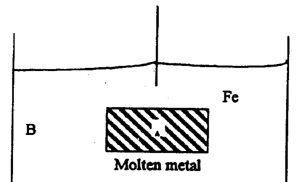
2 – وقاية مصعدية Anodic Protection

وفيه يكون جهد فلز التغطية أقل من جهد الفلز الأساسي . وفيه يقوم الفلز الأساسي بدور المهبط بينما جهد الفلز التغطية يقوم بدور المصعد ويتآكل ومن هذا النوع من التغطيـة المصعدية القصدير ، الالومونيوم ، الكالسيوم ، البوتاسيوم .

والطرق المستخدمة في الصناعة هي :

1 – طريقة الغمـر بالمادة المنصـهرة **Dipping** ، ومنـها الطـلاء بالتوتيا – القصديـر ، ويلاحظ إستعمال فلز أقل نشاطية من الحديد مثلا لطلاؤه وحفظه من التأكسد .

2 – طريقة الانتشار **Diffusion Methode** توضع القطعـة في مسـحوق المـادة ويسـخن ويمكن استعمال الالومنيوم ، القصدير ، الكروم .



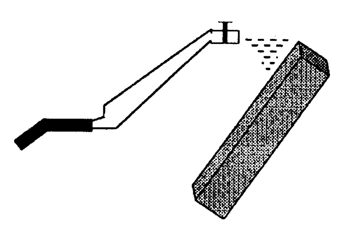
شكل (8) : طريقة الطلاء بواسطة الغطس
B – القصدير ، الفضة ، الزنك

3 – طريقة التغطية السطحية بواسطة بخار الفلز **Plating by vapour of metal** تستخدم بعض المواد مثل التنجستين ، النيكـل ، الكـروم وقـد تسـتعمل مـواد عنـد تفككها تعطي بخار الفلز نفسه كما هو عند تفكك المركب

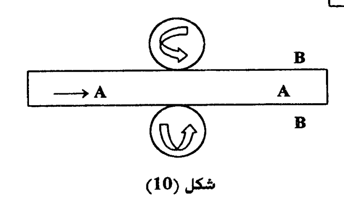
$$NiCO_3 \longrightarrow Ni + CO_3$$

4 – طريقة رش الفلز **Spraying** وفيه يصهر الفلـز ثـم يـرش علـي هيئـة ذرات ناعمـة (سائلية) علي السطح الفلز المراد وقايته من التآكل . وهذه الطريقة الي حـد مـا غـير وقائية بالقدر الكافي حيث يكون السطح مسامي .

5 – طريقـة التغطيـة الآليـة **Mechanical plating** وفيـها يغطـي الفلـز (A) بشريحة مـن الفلـز (B) مثـل النيكل ، النحاس أو الذهـب وبـهذه الطريقـة تعتـبر متينـة ويعتبر واقيا جيدا للفلـز (A) (درفلة) .



شكل (9) الطلاء بواسطة الرش



شكل (10)

وهذه الطريقة تستخدم في الفلزات المطلوب تغطيتها علي هيئة شرائح او اسياخ فقط .

6 – **طريقة كهربية Electro plating** ويستخدم في هذه الطريقة حمام اليكتروليتي بـه أحد أملاح الفلز من النيكل ، الكروم ، النحاس ، الرصـاص ، الكـادميوم (المرسـب به) ويعلق الفلز المطلوب تغطيته في وسط الحمام وهذه طريقة جيدة أفضل من الطـرق السابقة . حيث هذه الطريقـة تستخدم لجميـع الأغـراض . حيـث الطريقـة (4) لا يسمح فيها الا للإسياخ فقط . هـذه الطريقـة تستخدم للمعـادن المشـكلة . ولكـن اذا حدث خدش لسطح المعدن فإنه يحدث تآكل ناتج عن تغير سطح الفلز وسـرعان مـا يبدأ تفاعل الخلايا الجلفانية . حيث أن الفلز يشكل المصعد (التوتيا – القصدير) في معظم الأوساط الالكتروليتة .

7 – **طريقة الطلاء بالموانع** : وهذه الطريقة يستخدم فيـها المـواد العضويـة حيـث تشـكل طبقة رقيقة من المواد العضوية علي سطح الفلز وتعرف هذه المـواد بـالمواد الوقايـة أو المركبات المشتقة من النشادر . وهذه الطريقة تمتاز بطول جزيئاتها وتتولـد شـحنات ساكنة تساعد علي وقاية الحديد من التآكل .

وعلي مستوى الدولة وخصوصا الأنابيب التي تدفن داخل الأرض ولكـي نتمكـن مـن وقايتها يجب اولا من إعداد دراسة شاملة عن الأرض أو نوعية التربة . لذا يجب معرفـة الآتي :

1 – تحليل التربة ومعرفة مكوناتها وما تحويه التربة من معادن .
2 – معرفة منسوب إرتفاع الماء داخل باطن الأرض (رطوبة الأرض) .
3 – غزارة الأمطار .
4 – عمل سويتشات لتصريف المياه .

5 – الاستفادة من الشبكات السابقة حتي يمكننا تلافي مستقبلا علمية التآكل .

6 – يجب معرفة طمر الانابيب تحت الأرض . بمعنى أن تكون الانابيب في مستوي أفقي واحد أو على الأقل في المنطقة لا تكون مقوسة كما يجب البعد عن المناطق الجيرية أو تعالج هذه المنطقة نسبيا قبل عملية الطمر او البعد عن المناطق الـتي بـها أحجـار أو قطـع أخشاب . كما يجب البعد عن ردم الأنابيب مباشرة بالتراب بل يجب ان تعالج الانابيب بمواد عازلة قبل عملية الردم .

وفي حالة طمر الأنابيب تحت الأرض بدون طلاء فإنـه يجـب في هـذه الحالـة عمـل بطاريات لمولدات كهربائية أو أن تجعل كلها مصاعد وحقيقة القول ســحب أي شـحنات تتكون علي الأنابيب .

ولحماية هذه الأنابيب يجب إتباع مراعاة الاتية _

1 – تنظيف الانابيب جيدا بفرشاه أو على الأقل بالصنفرة .

2 – الدهان أولا بطبقة أولية وتسمي Primer مثل السلقون .

3 – يغطي بطبقة من الأسفلت .

4 – لف الأنابيب بقماش مقطرن أو قطن زجاجي لمنع الرطوبة .

5 – غلاف خارجي آخر من الأميانت

ومن أمثلة حماية الغلايات (السخانات المنزلية) يعلق قضيـب مـن المغنسـيوم داخـل الغلاية فيصبح جدار الغلاية المهبط بينما يقوم القضيب بدور الأنود . ويمر في هذه الدائـرة بتيار كهربي ضعيف حيث يشكل ماء الغلاية اليكتروليت .

فإذا تم التآكل بسبب ماء فإن هذه القضبان هي تتآكل ، بينما يبقي حـائط الغلايـة محميا من التآكل . وكذلك أيضا هياكل السفن ، يستخدم قضيب مـن المغنسـيوم لحمايـة المروحة والدفة .

الوقاية بتكيف الهواء والماء Air and water conditioning

يمكن تقليل نشاط التآكل بتكييف كل من الماء والهواء الملامسين لسطوح الفلـزات .. بمعنى اذا وضعت الأجهزة في مكان مغلق وتمت عمل وقاية الأجهزة بعمل تهوية أو إزالة الرطوبة من الهواء داخل المعادن يصبح بالامكان المحافظة علي الأجهزة لـمدة طويلـة دون أن يؤثر فيها التآكل حيث أن الهواء الجاف في درجات الحـرارة العاليـة مـن الحـرارة لا

يسبب التآكل لكثير من الفلزات العادية . كما نلاحظ وجود بعض مواد في أكياس للمحافظة علي الجهاز .

أما تكييف الماء فيتم بتهويته Ventillation . وذلك بإزالة الغازات الذائبة فيه وخاصة الاكسوجين وثاني أكسيد الكربون وثاني كبريتيد الهيدروجين . وتتم هذه العملية بإمرار تيار من الهواء مع التسخين أو امرار تيار ساخن .

اشكال التآكل :

توجد عدة أنواع مختلفة من أشكال التآكل يمكن ملاحظتها بالعين المجردة علي أسطح المعادن أو السبائك ، لذا يجب علي المهتمين لمثل هذه الظواهر دراستها والتصدي لها حتي يتسنى لهم تفادى هذه الأخطار لهذه الآفة التي تكبد الدولة أموالا طائلة اقتصاديا وحتى علي مستوي الفرد . مثل خزانات المياه وخزانات البترول ، خزانات المياه على اسطح المنازل لما لها من أضرار بالغة علي صحة الإنسان . وهذا النوع من التآكل لا يحدث الا علي سطح فلز متجانس او سبيكة ذات تركيبة واحدة للمسطح (فلزات نقية لا توجد فيها شوائب ، متكونة من انصهار مواد صلبة او مركبات كيميائية).

ثانيا: تآكل علي هيئة ثقوب غائرة في داخل سطح الفلز . وهذا النوع يلاحظ كأنه ثقب ويمكن أن يلاحظ في أماكن متفرقة من السطح معتمدا علي نوع الفلز وعلي مكانه في السلسلة الكهروكيميائية . كما أن هذا النوع يلاحظ في بعض السبائك كثيرة الطور ليست متجانسة مثل سبائك الالومونيوم ، النحاس ، النيكل ، وعموما هذا النوع من التآكل (الثقب) معتمدا علي نوع العنصر الموجود . ويحدث هذا النوع عند كشط او إزالة الجزء المغطي من السطح في أماكن متفرقة .

لذا يجب علي كل مهتم في هذا المجال في الصناعة ، استخدام فلز ذو نشاط خامل أو أقل فعالية ، فمثلا لحفظ الحديد يجب اتخاذ فلز آخر لحفظه من التأكسد كما يستخدم القصدير فى مثل هذه الظروف . وعموما تكون عملية التغطية مفيدة إلا اذا كان القصدير مغطي بطبقة واقية وغير مثقبة (بها ثقوب) ، وإلا فإن الحديد في هذه الحالة هو العنصر النشط ويحدث فيه التآكل والتلف . فلو حدث خدش نافذ لسطح الحديد فيجب مباشرة قصدرة هذا الجزء سريعا وإلا حدث التآكل الموضعي . وكأنها خلايا صغيرة تسبب

التلف في الحديد تلقائيا مع اختلاف الوسـط . وأيضـا نلاحـظ مثـل هـذا النـوع عنـد رش السيارات بالطلاءات حيث انه لا بد من كشط الصاج جيدا حتي نصل الي المعدن نفسه والا ولو كان صدأ موجود وتمت عملية الطلاء فبعد مرور زمن بسيط يحدث التآكل مرة آخـري حيث توجد بؤرة لخلية صغيرة تؤدي الي زيادة في التآكل . كما أن كشط البويـة (الطـلاء) يؤدي الي اختلاف الوسط . مما يؤدي الي الصـدأ (التـآكل) . والشـكل التوضيحـي لعمليـة التآكل للسطح كما يلي شكل (1) . يلاحظ من الشكل وجود اختلاف في السطح مما يؤدي الي ظروف مناخية لتكوين أعمدة كهربية صغيرة .

Na^+ Cl^- محلول إليكتروليت Cl^- Na^-

O_2 $4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4Fe(OH)_3$

rust formation

OH^- OH^- electrolyte solution cathodic surface

hydrolysis

Cl^- Na^+

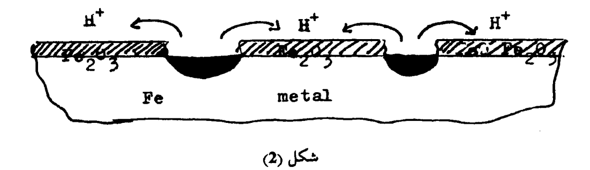
e^- Fe^{++} e^- iron metal

anodic pit

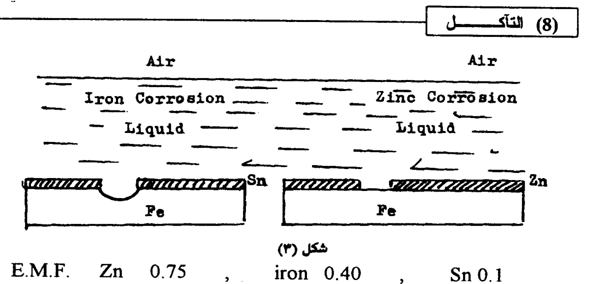
شكل (1)

هذا النوع من التآكل وكما هو واضح من الشكل عبارة عن تكوين خلايا جلفانية . كما يلاحظ فيها ان الشوائب تشكل المصعد بالنسبة للفلز المهبط .

$H_2SO_4 \longrightarrow SO_4^{--} + 2H^+$ dil.H_2SO_4 solution



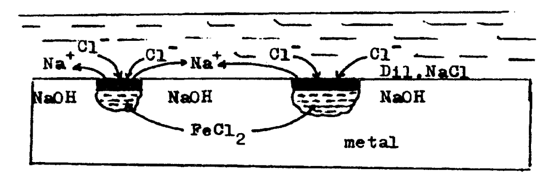
شكل (2)



شكل (٣)

E.M.F. Zn 0.75 , iron 0.40 , Sn 0.1

فالمنطقة الكبريتية هي الأنود ويصبح الحديد هو الكاثود (شكل 2) وبالنسبة لشكل (3) نجد الجهود الأساسية الزنك هو المصعد للحديد المهبط ، والحديد المصعد للقصدير المهبط .



اما خلايا التركيز الناتجة عن هذا التآكل ، فيكون حدوثها بسبب خدش في سطح الفلز أو خطأ في سطح الفلز ناتج عن عملية التصنيع وعموما تكون كلها خلايا تركيز الاكسوجين ، حيث يقل تركيز الاكسوجين في قاع هذه الأخطاء السطحية ، وعلي العموم عملية نقص الاكسوجين يساعد علي عدم تكوين مادة الاكسيد المانعة التي توقف عملية التآكل ، ولذلك نجد أن التآكل يزداد للداخل وتتسع الحفرة .

التآكل داخل الحبيبات Intergranular Corrosion

وهذا النوع من التآكل له خطورته ، حيث ينتشر التآكل للداخل ولا يسبب أي شئ ملموس علي سطح الفلز ، مما يحدث في النهاية تصدع للفلز وانكساره وتهشيمه . وهذا

النوع من التآكل علي حدود بللورات الفلز ويحدث التهشيم تحت أي جهود ميكانيكية على الفلز .

وهذا النوع من التآكل ربما يحدث عن الاختلاف في التراكيب المتواجدة بين حدود الحبيبات او البللورات مما يؤدي الي فعل خلايا جلفانية حيث السطح هو المصعد (الحدود بين البللورات) وداخل المراكز للحبيبات (المهبط) ويكون جهد أعلى وهو المصاب اما السطح (جهده أقل) . ويلاحظ هذا أيضا في الفولاز (نيكل- كروم) وكما هو معلوم أنه مقاوم للصدأ ولكنه يتعرض للتآكل بعد لحامه ، او معالجة حرارية عليه غير سليمة .

وعندما نقوم بلحام نيكل كروم ، فعندما يسخن الي 600- 900°م نستطيع ان نلاحظ علي طرفي خيط اللحام ثلاث مناطق .

أولا : المنطقة الملاصقة : مباشرة للحام لا يوجد فيها أي مشاكل لأن درجة الحرارة المرتفعة ولا تعاني من أي تآكل ، وهذا يرجع الي عدم إتصال الكربيد للفلز من حبيبات الفلز .

ثانيا : منطقة متوسطة : هذه المنطقة درجة هذه المنطقة بين 500 – 700°م ، وهي المنطقة التي تعاني التآكل . وهذه المنطقة التي ينفصل فيها الكروم علي هيئة كربيد الكروم بين حبيبات السبيكة (Cr Cu) .

ثالثا : المنطقة النائية (البعيدة): وهذه المنطقة بعيدة عن الاصابة حيث يشكل ترسيب كربيد الكروم علي حدود المنطقة الوسطية وبالتالي سوف يحدث إختلاف في التركيب بين مراكز الحبيبات وجوانبها وبالتالي ينشأ وجود خلايا محلية تؤدي الي التآكل ثم يؤدي الي تشقق الفلز وتفتته .

ولتجنب مثل هذه الأخطار الناجمة عن اللحام في المستودعات الفولازية وخصوصا مستودعات البترول . يجب اتخاذ مثل هذه الخطوات .

1 – التسخين أعلي من 1100°م والتبريد المفاجئ وذلك بالماء .

2 – تقليل نسبة الكربون في السبيكة ، علما بأن زيادة الكربون يؤدي الي زيادة في شدة الصلابة وعموما نسبة الكربون تتراوح بين 0.06٪ ، 0.12٪ علما بأن الانخفاض يصل الي 0.02٪ .

3 – إضافة فلزات أخرى تكون محبة للكربون أكثر من الكروم مثل عنصر الفانديوم، التيتانيوم (Ti) ولقـد وجـد أن السـبيكة المتكونـة مـن 63٪ كـروم ، 27٪ نيكـل ، 10٪ مولبيديوم تعطي نتائج جيدة وتستخدم في الأفـران والمسـتودعات البترولية . كمـا يحـدث تآكل أيضا في سبيكة الزنك – نحاس ، حيث يتآكل الزنك تارك النحاس على أنـه كتلـة مسامية ، وهذا النوع أيضا عبارة عن خلايا صغيرة بين قطبي الزنك والنحاس حيث الزنك الأنود والنحاس الكاثود وهي خلايا جلفانيـة ، ويمكـن تجنـب مثـل هـذا التـآكل وذلـك بإضافة بعض الفلزات الأخرى مثل الزرنيخ ، الفوسفور ، وذلك بنسـبة لاتتعـدى 0.05٪ (70٪ نحاس ، 30٪ زنك) . كما يوجد العديد من التآكل كما في السبائك التالية :

نحاس – الومنيوم "إزالة الالومونيوم " Dealuminification

نحاس – نيكـــل "إزالة النيكـــــل " Denikelification

وفي أي الحالات عملية التآكل تحدث في المصعد الأكبر في قيمة الجهد . أو الأعلى في السلسلة الكهروكيميائية .

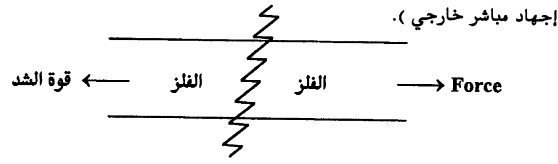
كما أن حدوث التعرية الناتجة عن سريان السوائل او السرعات المضطربة أو أي تغير يطرأ في مجري السائل يؤدي الي حدوث فجوات في مجري السائل . وهذه الفجوات تنشـأ عن وجود فقاعات بخارية فوق سطح الفلز وانهيارها المفاجئ تحدث قشط الأغشية الواقية للسطح ، ويتعرض الفلز بعد ذلك إلى التآكل . وربما وجود هذه الفقاعات لتؤدي إلي تغـير في الوسط منطقة عليها سائل منطقة اخري اكسوجينية محملـة بالبخـار ، والـتي بدورهـا تؤدي الي اختلاف في الـتركيز . وهنـاك عـدة أمـور ربمـا يمكـن اعتبارهـا لعمليـة التـآكل الحادثة. إما وجود رمال أو شوائب في السائل تصدم في بعض الاحيان بسطح الفلز فتهشم الطبقة الواقية او تشقق وتجعل في السطح نتوءات ، التي بدورهـا تـؤدي الي تعريـة بعـض المناطق وتجعله عرضة للتآكل . كما أن الأجسام الصلبة مثل المراوح عنـد دورنـها بسـرعة عالية لترتطم بأجسام صلبة وحتى ولو كانت صغـيرة فإنـها تـؤدي الى خـدوش في السـطح الواقي للفلز مما يجعله عرضه للتآكل .

كما يوجد تآكل آخر ناتج عن الإصابة المباشرة الكيميائية وذلك لتعرض الفلز لدرجة حرارة عالية حيث يؤدي الارتفاع في درجة الحرارة الي إضعاف مقاومة الفلـز للتأكسـد ثـم يزيد من تآكله . كما لوحـظ ان عنصـر الكـروم لـيكسـب الحديـد مقاومـة عاليـة في درجـة الحرارة العالية . حيث ان الكروم يكون غشاءا او غطاء من أكسيد الكروم . وعلـي العمـوم

أفضل السبائك التي صنعت للآن هي المكونة من عنصـر الكـروم والنيكـل مـع إضافـة فلـز المولبيديوم ، والتي تستخدم في الصناعات بكثرة في أنابيب الأفران والصمامــات في معـامل البترول والتي توجد في درجات حرارة عالية .

وعلى العموم جميع أنواع البخار (بخار الماء) أبخرة الغازات النتروجينية ، الكبريتية لها ميل قوي لتآكل الفلزات في درجات الحرارة العاليـة . ويلاحـظ مثـل هـذا التـآكل في منطقة المصانع وذلك ناتج عن الأبخرة المتصاعدة . ولقد لوحظ ان المواد البترولية الرديئـة تحتوي علي عنصر الفانديوم فعند احتراقها تنتج اكسيد الفانديوم (V_2O_5) . وهذا المركب الأكسيدي المتكون وجودة يؤدي الي اضعاف السبيكة المكونة من الكـروم – حديـد ، وعنـد إضافة فلز النيكل بنسب مختلفة الي السبيكة السابقة تزيد من مقاومة السبيكة ضد التلف، وكذلك تؤدي الي مقاومة أكسيد الكبريت الناتج عن الاحتراق .

كما يوجد تآكل ناتج عن الإجهاد . تأثير الشد ، وهـذا النـوع مـن الإتـلاف عندمـا يوجد الفلز في وسط إتلافي مصحوبا في الوقت نفسه تحت تأثير جهد . وهذا الجــهد نـاتج أيضا حالة صنع الفلز وفي هذه الحالة صناعتها تكون رديئة حيث بعد فـترة وجـيزة تبـدأ عملية التلف في هذه المنطقة المضغوطة بالإجهاد (حتى مثل هـذه العمليـة للمتخصصـين في صناعة الزجاج عن تصنيعه وإمراره تحت الأشعة الفوق بنفسجية يلاحظ اختلاف في أسطح الزجاج حيث يوجد منطقة شبه مظلمة وأخري صافية ، فالمنطقة الأولي يوجد ضغـط بـين البللورات فعند درجة حرارة الغرفة وبعد فترة زمنية بسيطة يحـدث تشـقق لهـذه المنطقـة وبالتالي يوضع الزجاج في الفرن مرة أخرى عند درجة حرارة عاليـة لمدة ساعات ربمـا 3 ساعات ثم يترك الفرن يبرد وبالتالي يتوزع الإجهاد علي كل القنينة المصنعة فتدوم طويلا). هذه المعلومة اتخذت للشبه فقط بينها وبين صناعة الفلزات حيث يكون إجهاد في منطقـة أعلى من الأخرى . ويلاحظ إن الإضافة تنتشر عموديا علـي خـط الجـهد) إذا كـان فيـه إجهاد مباشر خارجي).



أسئلة على التآكل

1 – اكتب نبذة عن :

أنواع التآكل ، مكافحته وما أساس ميكانيكية التآكل

2 – اذكر بالتفصيل الأنواع المختلفة عن التآكل الكهروكيميائي . ثم أذكر الفرق بين الخلية الجلفانية والخليـة التركيزيـة ثـم اشـرح التـآكل الحـادث في كـلا النوعـين مسـتعينا بالرسم.

3 – أذكر الأنواع المختلفة في خلايا التركيز ثم اشرح كيف يتم التآكل في كل نوع تفصيليـا مبينا بالرسم .

4 – تكلم عن الخواص الخاميلية للفلزات ، وما هي النظريات التي تشرح هذه الخـواص مستعينا بالأمثلة .

5 – أذكر الطرق المستخدمة للوقاية من التآكل . ثم اشرح بالتفصيل أربعة منها .

6 – تكلم باختصار عن أنواع أو أشكال التآكل مستعينا بالرسم في كل حالة .

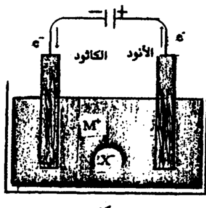
الباب التاسع

الكيمياء الكهربية Electrochemistry

وجدت محاليل كل من الأحماض والقواعد والأملاح المنصهرة أنها تختلف في سلوكها عن الموصلات المعدنية عندما يمر تيار كهربي خلالها . حيث يتم مرور التيار الكهربي في الموصلات المعدنية مثل (النحاس والفضة) بناءا على تحرك إلكترونات في المعدن بدون تغير في الشكل الكيميائي . بينما يمر التيار الكهربي خلال محاليل (الأحماض أو القواعد أو الأملاح أو الأملاح المنصهرة) يصاحبها تغير مصاحب للتغير الكيميائي عند الأقطاب . ومن المعلوم أن المواد الموجودة في الأملاح أو الأملاح المنصهرة والتي لها القدرة علي التوصيل الكهربي تعرف بالمحلول الاليكتروليتي أو الموصلات الاليكتروليتية او الموصلة للتيار الكهربي . والموضوع في هذا الفرع الذي يتناول العلاقة بين التغير الكيميائي والتيار الكهربي يعرف بالكيمياء الكهربية (Electrochemistry) .

التحليل الكهربي Electrolysis

يمكننا أن نفسر آلية المحلول الاليكتروليتي الذى يوصل التيار الكهربي علي هذه الصورة ، فإنه يجب أن يكون لدينا خلية كهربية كما في الشكل (1) تحتوي علي محلول اليكتروليتي بالإضافة الي قطبين من البلاتين الخامل ومغموسين في المحلول ومتصلان بدائرة خارجية ببطارية لكي يمكن أن تعود الشحنة الكهربية الي بدايتها . فالقطب (C) متصل بالطرف السالب بالبطارية حيث الالكترونات بواسطته تدخل المحلول وتحدث عملية إختزال ويسمي بالقطب الكاثود . والقطب (A) متصل بالطرف الموجب من البطارية وعنده تتحرر الالكترونات تاركه المحلول لتعود الي البطارية عملية أكسدة ويسمى بالقطب الأنود . وطبقا لنظرية أرهينيوس للتفكك الاليكتروليتي (الموصل الاليكتروليتي) الذي يجب أن يحتوي الأيونات (+) كاتيون (−) الأنيون والتي تكون في حركة مستمرة وحرة . والأيون الموجب يمكن ان يكون معدن



شكل (١)

أو أيون هيدروجين ، بينما الأيون السالب يمكن أن يكون أيون هالوجين أو أيون هيدروكسيل . وعند غلق الدائرة سوف يمر التيار خلال المحلول . والكاتيونات تميل أن تتحرك تجاه الكاثود وعنده تحدث عملية التعادل تاركه المعدن أو الأيدروجين عند سطح الكاثود (عمليات اختزال).

وفي المقابل الأنيونات التي تتحرك في الاتجاه العكسي الي الانود . وعند هذا القطب تتحرك الالكترونات تاركة المواد فاقدة الشحنة والتي تظهر علي هيئة هالوجينات حرة أو على هيئة اكسوجين (عمليات اكسدة).

ويوضح التفاعل الذي يحدث عند الأقطاب كما في الصورة الآتية :

عند الكاثود $M^+ + e^- \longrightarrow M$ (M. stands for metal)

(i) $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$

عند الانود $2X^- - 2e^- \longrightarrow X_2$ (X, stands for halogens)

(ii) $4OH^- \longrightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$

والتفاعلات السابق ذكرها تسمى تفاعلات نصفية حيث غالبا ما تحدث عند الأقطاب والتفاعل لكل الخلية ربما يمكن كتابته بإضافة التفاعل عند الكاثود الي التفاعل الحادث عند الأنود . ولوزن التفاعل نضرب التفاعل (I) في 2

$$\begin{array}{l} 2M^+ + 2e^- \longrightarrow 2M \\ 2X^- \longrightarrow X_2 + 2e^- \\ \hline 2M^+ + 2X^- \longrightarrow 2M + X_2 \end{array}$$

هذا التحرك لكل من الأنيونات والكاتيونات تجاه القطب الباحث مع مصاحبة شحنات كيميائية في محلول الكتروليتي تحت تأثير مجال كهربي مناسب يسمي بالتوصيل الالكتروليتي او التحليل الكهربي (electrolytic conductance or electrolysis) .

Electrolysis of Molten NaCl/NaCl التحليل الكهربي لمصهور

في الشكل السابق (1) المحلول الاليكتروليتي يحتوي علي أيونات Na^+ ,Cl^- متحررة بحيث يمكن ان تنتقل ، وكما هو معلوم بأن عملية الإختزال تتم عند القطب الأيمن (الكاثود) وأثناء عملية التحليل الكهربي يختزل Na^+ ويكون Na – فلز أي يحدث تفاعل نصفي عند الكاثود حيث الكاثود (القطب الباحث عن الكاتيونات)ليكتسب الكترون واحد ليكون ذرة واحدة متعادلة . كما في المعادلة الأتية :

$$Na^+ + e^- \longrightarrow Na \text{ (reduction)}$$

وعند الأنود (القطب الباحث عن الأنيونات) تحدث عملية اكسدة والذي يمكن اكسدته فإن (Cl−) يحرر الكترون الي الأنود وتتكون ذرة كلور متعادلة ، وتتحد ذرتان كلور لتكوين جزئ ثنائي الذرية (Cl2) وتخرج علي هيئة غاز وهذه العملية تعرف بنفس تفاعل خاص بالأنود كما يلي :

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_{2(g)} + 2e^-$$

ونلاحظ هنا في التفاعلين استخدام طاقة كهربية لكي نحول كل من (Na^+), (Cl^-) عند الأقطاب الكاثود والأنود علي التوالي الي Na ,Cl_2 : وبجمع المعادلتين يجب أن يؤخذ في الأعتبار كتابة كلمة تحليل كهربي لكي نعلم ان مثل هذا التفاعل قد استخدم فيه تيار كهربي

At cathode	$2Na^+ + 2e^- \longrightarrow 2Na$
At Anode	$2Cl^- \longrightarrow Cl_{2(g)} + 2e^-$
	$2Na^+ + 2Cl^- \xrightarrow{\text{تحليل كهربي}} 2Na + Cl_{2(g)}\uparrow$

ولكن إذا كان المحلول المصهور لكلوريد الصوديوم يحتوى علي ماء بمعنى محلول من كلوريد الصوديوم المائي فإننا نلاحظ خروج غاز الأيدروجين عند الكاثود وخروج غاز الكلور عند القطب الأنود . كيف يمكن تفسير هذه الظاهرة . نعلم أن الماء يتفكك بنسبة ضئيلة جدا $(K_w = 1 \times 10^{-14})$. وعلى العموم فإن المحلول يحتوي علي أيونات كل من OH^- , H^+ الناتجة من تفكك الماء ، فإما أن تتأكسد الي (O_2), (H^+) عن طريق إزاحة الكترونات أو يحدث إختزال لتعطي (H_2), (OH^-) عن طريق إضافة الكترونات . وهذه التفاعلات التي يمكن أن تحدث هي :

$$Na^+ + e^- \longrightarrow Na \quad \text{(i)}$$

$$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)} + 2(OH^-) \quad \text{(ii)}$$

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)} \quad \text{(iii)}$$

وعلى العموم فان مثل التفاعلات الثلاث ليس من السهل التنبؤ بها ، وعموما فان غاز الأيدروجين وليس الصوديوم الفلزي يتكون أثناء التحليل الكهربي لمحلول كلوريد المائي . وفي هذا المحلول لا يكون تركيز (H^+) كبيرا لكي يكفي لجعل المعادلة رقم (iii)

مؤكدة كتغير نهائي . ولذلك فان التحليل الكهربي لمحلول كلوريد الصوديوم المائي فإن المعادلة رقم (ii) هو الحادث وهو الذي يحدث دائما بالنسبة لتفاعل الكاثود .

وفي أثناء عملية التحليل الكهربي فإن (OH^-) المتكون يبتعد عن الكاثود ليصل إلي الأنود وتتحرك أيونات الصوديوم داخل الخلية لكي تبقي علي التعادل الكهربي . وعند الأنود يكونان هذا التفاعلان ممكنين وهما :

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_{2(g)} + 2e^- \qquad \textbf{(iv)}$$

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^- + 4e^- \qquad \textbf{(v)}$$

وبالنسبة لتصاعد الكلور (iv) هو الحادث . وكلما نقص أيون الكوريد حول الأنود فإن (Cl^-) سوف يهاجر داخل المنطقة ، (Na^+) يتحرك الي الخارج ومجمل التفاعلات التى تحدث لمحلول كلوريد الصوديوم هي :

تفاعل الكاثود $\quad 2e^- + H_2O \longrightarrow H_{2(g)} + 2OH^-$

تفاعل الأنود $\quad 2Cl^- \longrightarrow Cl_{2(g)} + 2e^-$

$$2Cl^- + 2H_2O \xrightarrow{\text{electrolysis}} H_{2(g)} + Cl_{2(g)} + 2OH^-$$

وكما هو مبين من التفاعل الكلي فإنه أثناء التحليل الكهربي يتكون جزئ الأيدروجين وجزئ الكلور ، ومن هنا تنقص درجة تركيز الكلوريد (Cl^-) وتزداد درجة تركيز أيون الهيدروكسيل الذي بدوره يتفاعل مع أيون الصوديوم مكونا هيدروكسيد الصوديوم وحقيقة عند انتاج غاز الكلور من التحليل الكهربي نلاحظ تكون هيدروكسيد الصوديوم الصلب كمنتج ثانوي داخل الخلية .

التحليل الكهربي لمحلول مائي لكبريتات الصوديوم

Electrolysis of Aqueous Sodium Sulphate

من الملاحظ تكون غاز الأيدروجين عند الكاثود ، الاكسوجين عند الأنود وهما نواتج التحليل الكهربي لكبريتات الصوديوم المائي ، والتفاعلات الحادثة هي :

At Cathode $\quad 2e^- + 2H_2O \longrightarrow H_{2(g)} + 2OH^- \qquad$ **(i)**

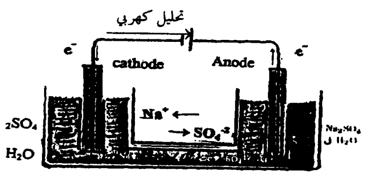
At Anode $\quad 2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad$ **(ii)**

يمكن الاستدلال علي هذا التفاعل لو وضعنا قطرات من محلول عباد الشمس عند البداية يظهر اللون بنفسجي ، نظرا لوجود أيونات كل من (Na^+) , SO_4^- في وجود ماء . وعند اجراء عملية التحليل فإن عباد الشمس (محلول) يصبح أزرق أي أن المحلول أصبح يميل الي القاعدية عند الكاثود ، وفي غرفة الأنود يكتسب محلول عباس الشمس لون أحمر مما يدل علي ان المحلول أصبح حمضيا .

ومجمل التفاعل الكلي يضرب (I) في 2 وإضافته الي التفاعل (ii)

$$6H_2O \qquad 2H_{2(g)} + O_{2(g)} + 4H^+ + 4OH^- \qquad \textbf{(iii)}$$

كما هو واضح من المعادلة رقم (iii) نواتج كل من OH^-, H^+ والسبب الوحيد في أن مثل التفاعل لا يحدث وهو أن (H^+) يوجد في حجرة الأنود ، (OH^-) في حجرة الكاثود . والدلالة علي ذلك لو ضببنا كل من عند الكاثود الي الأنود لا يحدث تعادل لتكوين جزيء ماء ولكن يرجع لون عباد الشمس الي اللون البنفسجي مما يدل علي وجود كبريتات الصوديوم. وباضافة تفاعل التفاعل (iv).



شكل (٢) خلية تحليل الكهربي لمحلول كبريتات الصوديوم

$$4H^+ + 4OH^- \longrightarrow 4H_2O \qquad \textbf{(v)}$$

الي تفاعل الخلية ككل فإنه يعطي محصلة التفاعل

$$2H_2O \xrightarrow{\text{تحليل كهربي}} 2H_{2(g)} + O_{2(g)} \qquad \textbf{(v)}$$

وفي النهاية نلاحظ تركيز كبريتات الصوديوم حيث أن جزئ الماء في نهاية الأمر هو المختفي من الخلية ، وعموما يمكن القول ما فائدة وجود كبريتات الصوديوم مادامت موجودة في أول التحليل وفي آخره ؟ والأجابة علي ذلك فإن نوعا ما من مركب اليكتروليتي مذاب في الماء يجب أن يكون موجودا . وفي كلا الحالات السابقة فإن الأقطاب من البلاتين خاملة التفاعل ولكن وجود أقطاب أخرى مثل النحاس أو الزنك فإنها تدخل في التفاعل (عملية الطلاءات) طلاء نحاس علي الكاثود . أي أنها تتآكل كما ذكر سابقا في باب التآكل .

قانون أوم ووحدات الكهرباء Ohm's Low & Electrical Units

المحاليل الأليكتروليتية مثل الموصلات الفلزية تطيع قانون أوم . ما عدا عندما نطبق فولت عال أو يستخدم تيار عال . وطبقا لهذا القانون التيار (I) الماء خلال الموصـل يعطـي بهذه العلاقة

$$I = E/R \qquad -1$$

حيث (E) تمثل القوة الدافعة الكهربية أي تمثل فرق الجـهد بـين طـرفي الموصـل و (R) مقاومة الموصل .

في أنظمة القياس العالمية فإن وحدات التيار ، الجهد ، المقاومة علي التوالي بالأمبـير ، الفولت والأوم . ونعبر عن الأمبير "شدة التيار المتغير الذي يمر خلال محلول من نترات الفضة والذي يرسب 0.001118 جم من الفضة في واحد ثانية . والأوم نعبر عنه (مقاومة عمود من الزئبق 1.063 متر طول ومقطع عرضي ليزن قيمـة قدرهـا 14.4521×10^{-3} كيلو جرام عند درجة حرارة صفر مئـوي . ومـن الوحدتـين السـابقتين وقـانون أوم يمكـن تعريف الفولت بأنه فرق الجهد المطلوب لسريان تيار قدره واحد أمبير خلال مقاومة قدرها واحد أوم .

واعتمادا علـي أنظمـة القيـاس العالميـة (SI – System) وحـدات كميـة الكـهرباء بالكولوم والكولوم "كمية الكهرباء" عندما يمر تيار قدره واحد أمبير لكل واحـد ثانيـة. إذا كمية الكهرباء (Q) تعطي بهذه العلاقة

$$Q = I\,t \qquad -2$$

حيث (I) تمثل التيار بالأمبير ، (t) تمثل الزمـن بالثانيـة . ووحـدة أخـري لكميـة الكهرباء حيث نستخدم في الحسابات الفارادي . والفارادي يساوي 96.490 كولوم .

قانونا فارادي للتحليل

نواتج تكسير او ترسيب المواد من التحليل الكهربي والتي تظهر عند الأقطـاب علـي هيئة فلز مترسب أو علي هيئة خروج غازات . فلقد استطاع ميشيل فـارادي 1930 أنـه يوجد العلاقة بين كمية المادة التي تتكون تحت التغير الكيميائي عنـد كـل قطـب خـلال التحليل الكهربي وكمية التيار الكهربي التي تمر خلال خلية التحليل . ويمكـن تلخيـص ذلك في قانونين عرفا فيما بعد بقانونا فارادي .

القانون الأول :

تتناسب كمية المادة الداخلة في حدوث أي تفاعل عـن الأقطـاب تناسـبا طرديـا مـع كمية الكهرباء المارة خلال المحلول .

القانون الثاني :

كمية المادة المترسبة او المتحللة خلال التحليل بواسطة نفس كمية الكهرباء تتناسـب مباشرة مع أوزانها المكافئة .

ويمكن تفسير القانونين . من القانون الاول . لـو أن w وزن المـادة المترسـبة بواسـطة مرور تيار شدته واحد أمبير في الثانية . فيكن التعبير عن القانون الأول بالعلاقة الآتية :

$$w \propto It \text{ or } \qquad w = Z I t \qquad -3$$

حيث أن (Z) ثابت ويعرف بالمكافئ الكيميائي الكهربي عندما I = واحد أمبير و t = 1 ثانية إذا :

$$w = Z \qquad -4$$

أي أن كمية المادة المترسبة او المذابة عند مرور تيار واحد أمبير خلال محلولها لكل ثانية تساوي المكافئ الكهربي . حيث أن مكافئ الكيمياء الكهربي للفضة والنحاس تساوي 0.001118 و 0.0003294 على التوالي وبمعرفة كمية المادة المترسبة والمكـافئ الكـهربي يمكن حساب كمية الكهرباء التي تمر خلال المحلول .

وتبعا للقانون الثاني : كمية الكهرباء بالكولوم تحتـاج لترسـيب 1 جـم مكـافئ مـن المادة ويمكن حسابها كما يلي :

$$Cu = \frac{31.77}{0.0003294} = 96.448 \text{ C mole}^{-1}$$

$$Ag = \frac{107.87}{0.0001118} = 96.448 \text{ C mole}^{-1}$$

مثال : كم عدد جرامات الكلور التي يمكن أن تنتج عـن طريـق التحليـل الكـهربي لمحلول كلوريد الصوديوم عند تيار قدره 10 أمبير لمدة 5 دقائق .

$10 \times 5 \times 60 = 3000$ كولوم

وتفاعل نصف الخلية للكلور هو

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_{2(g)} + 2e^-$$

بمعنى ان واحد مول من Cl_2 يتطلب 2 فاراداي

لذا

$$\frac{\text{3000 كولوم}}{\text{96.500 كولوم / فاراداي}} = \text{0.311 فاراداي}$$

فإن (0.311) فاراداي تنتج

$$\text{0.311 فاراداي} \times \frac{\text{واحد مول من الكلور } Cl_2}{\text{2 فاراداي}} = \text{0.0156 مول من Cl2}$$

$$\therefore \text{0.0156 مول من } Cl_2 \times \frac{\text{70.9 جرام}}{\text{1 مول من } Cl_2} = \text{1.11 جرام}$$

التوصيل الاليكتروليتي Electrolytic Conductance

المقاومة (R) للموصل المنتظم تتناسب طرديا مع طوله (ℓm) وتتناسب عكسيا مع مساحة القطع (am^2) أي أن :

$$R = \rho \frac{1}{a} \text{ ohms}$$

وثابت التناسب (ρ) يسمي بالمقاومة النوعية عند واحد متر ومساحة قدرها 1م². إذا نجد $\rho = R$.

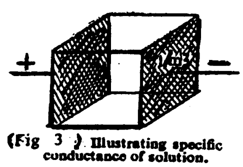
التوصيل النوعي Specific Conductance

في سياق شرح المحاليل الالكتروليتية التوصيل النوعي . عادة ما تستخدم مقلوب المقاومة النوعية (Ls) . ولهذا من المعادلة ($\mu = L_s V_m \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^2 \text{ mole}^{-1}$) التي يمكن أن يعاد كتابتها علي هذه الصورة

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \times \frac{\ell}{a} \qquad \text{or} \qquad Ls = L \times \frac{\ell}{a} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1} \qquad \text{-5}$$

و التوصيل (Ls) يعرف علي أنه مقلوب المقاومة ∴ المعادلة الأخيرة يمكن كتابتها:

$$L = L_s (a / \ell) \text{ohm}^{-1}$$



(Fig 3) Illustrating specific conductance of solution.

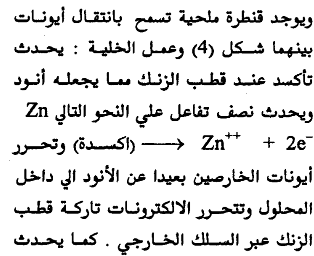
تعتبر خلية زجاجية 1م^3 حجم مزودة بأقطاب معدنية علي يسار ويمين أوجه الخلية . كل مساحة السطح 1م^2 لأوجه الكعب كما في الشكل (3) .

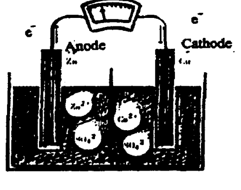
فلو ملأنا هذا المكعب بمحلول اليكتروليتي وفرق الجهد مساويا واحد فولت بين الأقطاب اذا شدة التيار (I) طبقا لقانون أوم .

$$i = \frac{E}{R} = \frac{1}{1/L} (\text{since } R = \frac{1}{L} \ \& \ E = 1 \text{ Volt}) \qquad -6$$

الخلية الجلفانية Galvanic cell

تحدثنا فيما سبق علي الخلايا التي تستخدم تيار كهربي لإحداث تفاعل (تأكسد – اختزال) وعند أجراء تفاعل تأكسد وإختزال ليعطي تيار كهربي . بمعنى تحويل الطاقة الكيميائية الي طاقة كهربية . والخلية المصممة لتلك هو وضع الأقطاب منفصلة وإنتقال الالكترون يجب ان يحدث عبر دائرة خارجية (سلك) وتسمي التركيبة لتلك الخلية بالخلية الجلفانية . أو الخلية الفلتائية باسم العالم ليوجي جلفاني (Alessandor Volta), (Luigi Galvani – 1780) اليساندرو فولتا . وأبسط الخلايا المستخدمة .لذلك بغمس قضيب من النحاس في محلول كبريتات النحاس ، وفي المقابل قضيب من الخارصين في محلول كبريتات الخارصين وتعرف الخلية الجلفانية من هذا التفاعل بخلية دانيال ويوجد قنطرة ملحية تسمح بانتقال أيونات بينهما شكل (4) وعمل الخلية : يحدث تأكسد عند قطب الزنك مما يجعله أنود ويحدث نصف تفاعل علي النحو التالي Zn




شكل (4)

$\longrightarrow Zn^{++} + 2e^-$ (اكسدة) وتحرر أيونات الخارصين بعيدا عن الأنود الي داخل المحلول وتتحرر الالكترونات تاركة قطب الزنك عبر السلك الخارجي . كما يحدث إختزال عند القطب النحاس مما يجعله قطب الكاثود وتأتي الالكترونات عبر السلك

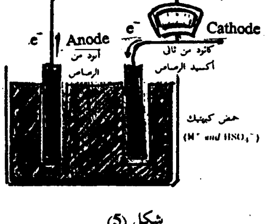
وتتحرر فوق سطح الكاثود. كما في التفاعل التالي : $Cu^{++} + 2e^- \longrightarrow Cu$ وتستنفذ أيونات النحاس في المحلول . وتتحرر الأنيونات SO_4^- ناحية الأنود (قطب الخارصين) وتسري الالكترونات عبر السك بما يزيد من تركيز كبريتات الخارصين في المحلول والهدف من مثل هذه البطاريات الجلفانية هو إنتاج مصدر للتيار الكهربي . ويمكن إستخدام بطارية المركز (بطارية التخزين الرصاصية) . وتتكون من قطبين من الرصاص ، وثاني اكسيد الرصاص مغموسين في حمض الكبريتيك . وعمل البطارية كما يلي :

At Anode $Pb_{(s)} + HSO_4^- \longrightarrow PbSO_{4(s)} + 2e^- + H^+$

At Cathode $PbO_{2(s)} + HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- \longrightarrow PbSO_{4(s)} + 2H_2O$

التفاعل الكلي $Pb_{(s)} + 2HSO_4^- + 2H^+ + PbO_{2(s)} \longrightarrow PbSO_{4(s)} + 2H_2O$

ومن الملاحظ أن كبريتات الرصاص غير قابلة للذوبان والتي تتكون عند كل قطب تلتصق بذلك القطب وعند شحن البطارية فإن التفاعلات القطبية تنعكس لكي تعيد البطارية الي حالتها الأولي . وكما هو واضح أن الرصاص واكسيد الرصاص يستهلكان ويتلاشي تركيز حمض الكبريتيك . وحيث أن كثافة المحلول المائي تعتمد في المقام الاول علي تركيز حمض الكبريتيك فإن قياس الكثافة يخبرنا الي أي مدي حدث التفريغ شكل (5) .



شكل (5)

وتوجد بطارية آخري اكثر شيوعا وهي خلية لاكلانشيه Leclanche الجافة المستعملة للضوء (الأحجار) وتتكون من وعاء من خارصين تحتوي علي قضيب جرافيت مركزي محاطه بعجينة رطبة من ثاني اكسيد المنجنيز MnO_2 ، وكلوريد الخارصين $ZnCl_2$ ، كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl) والعلبة من الخارصين عبارة عن الكاثود ، وقضيب الجرافيت هو الأنود ويتأكسد الزنك عند الأنود ويختزل MnO_2 عند الكاثود . وتكون تفاعلات القطب معقدة للغاية وهي تختلف إعتمادا علي مقدار التيار الذي يسحب من الخلية ، وبالنسبة لتوليد تيارات صغيرة جدا تكون التفاعلات المحتملة هي :

At Anode $\quad Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

At Cathode $\quad 2MnO_{2(s)} + Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow ZnMn_2O_{4(s)}$

التفاعل الكلي $\quad Zn_{(s)} + 2MnO_{2(s)} \longrightarrow ZnMn_2O_{4(s)}$

ويوجد أنواع اخري من البطاريات لا تقل أهمية وهي خلية الوقود . وفيـها يتأكسد هيدروكربون أو هيدروجين بواسطة اكسوجين . كمـا توجـد خليـة أخـري (هيدروجـين – اكسوجين) وفيها يتم تحويل مباشر من طاقة كيميائية الي طاقـة كهربيـة بنسـبة 75٪ ي هذه الايام وهي تستخدم في الاكتشاف القمري . ويمكن أن تسـتخدم في مجـالات كثـيرة . ويكون التفاعل الكيميائي فيها علي النحو التالي الكلي .

$$H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{2(g)}$$

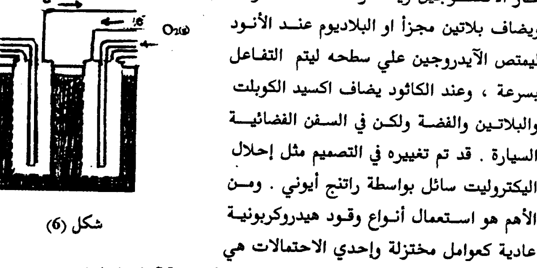
ويكون نصفي التفاعل فى محلول قاعدي علي هذا الشكل :

At Anode $\quad H_{2(g)} + 2OH^- \longrightarrow 2H_2O + 2e^-$

At Cathode $\quad O_{2(g)} + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$

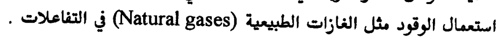
ونلاحظ أن مثل هذا التفاعل عند الكاثود والأنود في محلول قاعدي بدلا من محلـول وسطي حامضي منعا من خطورة الحامض وتآكله .

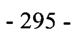
والشكل (6) يوضح تركيب مثل هذه البطاريات . حيث يغمـس غرفتـان في محلـول قاعدي وليكن هيدروكسيد الصوديوم . والغرفتـان مسـاميتان . ويمـرر غـاز الأيدروجـين في أحدي الغرف حيث تتم اكسدته عند قطب الأنود . وفي نفس الوقت في شكل تزامنى يعرر غـاز الاكسـوجين ويخـتزل عنـد الكـاثود .



شكل (6)

ويضاف بلاتين مجزأ او البلاديوم عنـد الأنـود ليمتص الآيدروجين علي سطحه ليتم التفـاعل بسرعة ، وعند الكاثود يضاف اكسيد الكوبلت والبلاتـين والفضـة ولكـن في السـفن الفضائيـة السيارة . قد تم تغييره في التصميم مثل إحلال اليكتروليت سائل بواسطة راتنج أيوني . ومـن الأهم هو اسـتعمال أنـواع وقـود هيدروكربونيـة عادية كعوامل مختزلة وإحدي الاحتمالات هي استعمال الوقود مثل الغازات الطبيعية (Natural gases) في التفاعلات .





$$CH_{4(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$$

ويكون شكل التفاعل علي نصفي الخلية ولكن وسط حامضي كالتالي

At Anode $CH_{4(g)} + 2H_2O \longrightarrow CO_{2(g)} + 8H^+ + 8e^-$

At Cathode $O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$

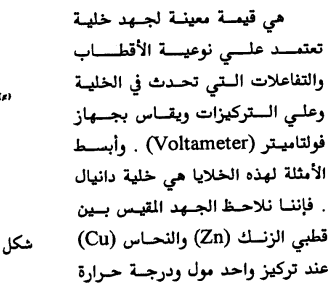
وإذا سري التفاعل في وسط قاعدي فان التفاعل يكون :

At Anode $CH_{4(g)} + 10(OH^-) \longrightarrow CO_3^{2-} + 7H_2O + 8e^-$

At Cathode $O_{2(g)} + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$

مع الاخذ في الاعتبار أن CO_2 في قاعدة علي هيئة CO_3^{2-} .

جهد الاختزال Reduction Potentials



شكل (7) : قياس جهد خلية (أيدروجين – خارصين)

هي قيمة معينة لجهد خلية تعتمد علي نوعية الأقطاب والتفاعلات التي تحدث في الخلية وعلي التركيزات ويقاس بجهاز فولتاميتر (Voltameter) . وأبسط الأمثلة لهذه الخلايا هي خلية دانيال . فإننا نلاحظ الجهد المقيس بين قطبي الزنك (Zn) والنحاس (Cu) عند تركيز واحد مول ودرجة حرارة 25م هو 1.1 فولت . بغض النظر عن مدي إتساع مساحة الخلية أو طول الأقطاب . والتفاعل الكلي الحادث في الخلية عند كلا القطبين هو :

$$Zn_{(s)} + Cn^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu_{(s)}$$

والجهد عموما هو تلك القوي التي تحرك الالكترونات علي طول الدائرة ، أو يقيس قابلية حدوث تفاعل داخل الخلية " . والخلية الجلفانية أو الخلية الفولتائية ماهي الا تعطي مقياسا للقابلية النسبية لكي تحدث تفاعلات (اكسدة– اختزال) علي طرف أقطاب الخلية .

ويكون التفاعل في الشكل (7) عند طرفي الخلية الكلي كالتالي :

$$Zn_{(s)} + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2 \downarrow$$

ففي حجرة الأنود (Zn) يكون قضيب الخارصين مغموسا في ملح الخارصين ، ويمـر غاز من الأيدروجين في الطرف الآخر وهو الكاثود خلال أنبوبة بها قطب خامل وعادة مـا يستخدم البلاتين في محلول حمضى وليكن HCl .

At Anode $\quad Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

At Cathode $\quad 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \uparrow$

وعليه عندما يكون تركيز (Zn^{2+}) (1 m) وضغط غـاز الأيدروجـين (1 atm) عنـد درجة حرارة 25 م فان جهاز الفولتاميتر يسـجل 0.76 فولت . وكمـا نلاحظ ان قطب الخارصين هو الذي له مقدره اكبر من الأيدروجين لكي يحرر الكترونات كما هو واضح من الشـكل (7) . حيث ان الأيدروجـين عموما صفر القيمة كما هـو واضـح مـن السلسـلة الكهروكيميائية ولذلك فإن القيمة المقروءة هي قيمة الزنك وهو يقـع أسـفل الأيدروجـين في السلسة .

واذا استبدلنا قطب الخـارصين (الزنـك) بقطـب آخـر وليكـن بقطـب النحـاس فـإن التفاعل الكلي عند أقطاب الخلية الجلفانية على الشكل التالي :

$$H_{2(g)} + Cu^{2+} \longrightarrow 2H^+ + Cu_{(s)}$$

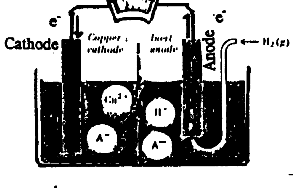
حيث التفاعل عند الأنود

At Anode $\quad H_{2(g)} + H_{2(g)} \longrightarrow 2H^+ + e^-$

والتفاعل عن الكاثود

At Cathode $\quad Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(s)}$

شـكل (8) أنـود وهـو نفس الـتركيب للشـكل (7) ولكـن الاختـلاف في القطـب الأيدروجيني هو في شكل (8) أنود وهو نفس التركيب السابق والقطب المقابل هنا نحاس بدلا من الخارصين وهو كاثود .



شكل (٨) قياس جهد خلية مكونة من (نحاس - أيدروجين)

ونلاحـظ ان القـراءة المسـجلة بواسطة الفولتاميـتر هـي 0.34 فولت عندمـا يكـون ضغـط الأيدروجـين (1 atm) وتركيز النحاس (Cu^{2+}) 1 مول وعند درجـة حـرارة 25 م . ممـا يـدل علي ان الانحراف من جهاز الفولتاميتر

تميل من (H_2) الي (Cu) وتفاعل أنصاف الخلية علي النحو التالي :

At Cathode $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(s)}$

At Anode $H_2 \longrightarrow 2H^{+2} + 2e^-$

وبذلك يكون أيضا التفاعل النصفي عند الأنود له نزعة أكبر لكي يطلق الكترونات .
وعموما ان الجهد المقيس بين القطبين ماهو الا جهد كهربي عند الكاثود وجهد كهربي عند الأنود واذا علم جهد لواحد فيمكن قياس الجهد الآخر . وكما هو ملاحظ ان الجهد الكهربي لقطب الأيدروجين وهو مقيس عالميا بأنه يساوي الصفر وهو قطب قياسي . وعليه فإن أي قيمة تقرأ من جهاز الفولتا فإنها ترجع الي قطب الآخر المقابل . وبالتالي تعرف الجهود المخصصة بجهود (تأكسد – أختزال) .

مما تقدم يجدر القول بأن قياس الجهد للخلية المكونة من خارصين – نحاس فإنها تساوي 1.1 فولت وهو المقدار 0.76 + 0.34 = 1.1 فولت وهي علي النحو التالي :

$Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ – 0.76 Volt

$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(s)}$ – 0.76 Volt

ويكون الفرق بين أقطاب الخلية المقيسة بجهاز الفولتاميتر

The difference = 0.34 – (– 0.76) = 1.1 Volts

مما يدل علي أن التفاعل يسير تلقائيا . وإذا تغير التركيز فإن قيمة الجهد تتغير .

موازنة التفاعلات التي تحدث عند الأقطاب :

لكي يتم التفاعل يجب أن يكون فيه تفاعل يدل علي تأكسد ما يحدث وفي المقابل (الطرف الآخر) تفاعل يدل علي الأختزال . وللشرط هذا تكون موازنة المعادلة أمر ممكن .
وكتابة المعادلة المتوازية بالنسبة للتغير علي هذا الشكل .

$$Zn_{(s)} + 2Ag^+ \longrightarrow Zn^{2+} + 2Ag_{(s)}$$

نلاحظ كل قيم هذه الموازنة يجب ان يحرر الكترونين ليكون أيون الزنك (Zn^{2+}) ويجب ان يحدث هذا بعدد (2) أيون من الفضة كما في الآتي :

$$Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

$$2e^- + 2Ag^+ \longrightarrow 2Ag_{(s)}$$

ويمكن كتابة المعادلة المتوازنة بالنسبة للتغير

$$Fe^{2+} + MnO_4^- \longrightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+}$$

ويكون نصف التفاعل (وسط حمضي)

$Fe^{2+} \longrightarrow e^-$

$5e^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

وتضرب المعادلة الاولي في (5) ويجمع المعادلتين نجد أن

$5Fe^{2+} + 8H^+ + MnO_4^- \longrightarrow 5\,Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$

ويوجد عدة خطوات يجب إلتزامها لكي نوازن المعادلة وهي :

1 – تقسيم التغير الي نصفي تفاعل

2 – موازنة كل تفاعل نصفي علي حدة

أ – تغير معاملات جميع الذرات لضبطها فيما عدا الأيدروجين والأكسجين .

ب – إضافة H_2O الذي ينقصه الاكسوجين

جـ– إضافة الأيدروجين الي الجانب الذى ينقصه الأيدروجين

د – إضافة (e^+) الي أي الجوانب الذي ينقصه شحنة سالبة .

3 – ضرب أطراف المعادلة بالأرقام الملائمة للتوازن

4 – طرح أي ازدواج موجود علي اليمين أو اليسار .

مثال ذلك :

$NO_2^- + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow NO_3^- + Cr^{3+}$

Step (1) in acid soln.

$NO_2^- \longrightarrow NO_3^-$ $\qquad$ $Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Cr^{3+}$

Step (1A)

$NO_2^- \longrightarrow NO_3^-$ $\qquad$ $Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}$

Step (2B)

$H_2O + NO_2^- \longrightarrow NO_3^-$ $\qquad$ $Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

Step (2C)

$H_2O + NO_2^- \longrightarrow NO_3^- + 2H^+$ $\qquad$ $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

Step (2D)

$H_2O + NO_2^- \longrightarrow NO_3^- + 2H^+ + 2e^-$ $\qquad$ $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

لقد أضيف الكترونين الي الجانب الأيمن نظـرا لأن الخطوة (C) يكون لها محصلة شحنة قدرهـا (1−) ويكون للجانب الأيمن محصلة شحنة قدرهـا (1+) وقد كان الجانب الأيمـن يلاقي نقصا في الشحنة الموجبة بمقدار (2 وحدة)

لقد أضيف 6 الكترونات الي اليسار كما في الخطوة (2C) يكـون الجـانب الأيسـر (12 +) ويكـون الجانب الأيمن (6 +) .

الخطوة رقم (3) : بجمع التفاعلات :

$$3H_2O + NO_2^- \longrightarrow NO_3^- + 2H^- + 2e^-$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$3H_2O + 3NO_2^- + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 3NO_3^- + 2Cr^{3+} + 7H_2O + 6H^+ + 6e^-$$

حيث تكون $(3H_2O)$, $(6H^-)$, $(6e^-)$ موجودة علي اليسار واليمين .

الخطوة رقم (4) :

أما إذا سري التفاعل في وسط قاعدي . فإن المعادلة لا تشتمل علي H^+ ولكن يمكن إضافة ذرات من الأيدروجين (H) في الخطة (2C) ضعف جزيئات H_2O مساوية للعدد الناقص في ذرات (H) ويكون مساويا من أيونات (OH^-) للجانب المقابل – كما في التفاعل الآتي في وسط قاعدي .

$$Cr(OH)_{3(s)} + IO_3^- \longrightarrow I^- + CrO_4^{2-}$$

وأنصاف التفاعل هي :

$$Cr(OH)_{3(s)} + 5OH^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^-$$

$$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- \longrightarrow I^- + 6OH^-$$

والمحصلة الأخيرة لهذه المعادلة هي

$$Cr(OH)_{3(s)} + IO_3^- + 4OH^- \longrightarrow 2CrO_4^- + I + 5H_2O$$

وعلي العموم مع استعمال هذه الطريقة (عدد التأكسد عند موازنة المعادلات) ولكن فهي ضرورية لموازنة نصفي التفاعل .

مثال : استخدم قيم جهد الأقطاب لمعرفة ما إذا كانت التفاعلات التالية تلقائية عندما يكون جميع المواد الموجودة عند وحدة الفعالية .

$$Cl_{2(g)} + 2I^-_{aq} \longrightarrow 2Cl^-_{aq} + I_{2(g)}$$

$$2Ag_{(s)} + 2H^+_{(aq)} \longrightarrow 2Ag^+_{(aq)} + H_{2(g)}$$

نلاحظ في هذا التفاعل أن Cl_2 يختزل الي Cl^- لذلك سوف نحتاج الي E_{ox} النصف من التفاعل .

وأن I^- يتأكسد الي I_2 . فإننا نحتاج الي E_{red} لهذا النصف من التفاعل .

At Anode $\quad 2e^- + Cl_{2(g)} \longrightarrow 2Cl^-_{(aq)} \quad E^o_{red} = +1.36\ V$

At Cathode $\quad 2I^-_{aq} \longrightarrow I_{2(s)} + 2e^- \quad E^o_{ox} = -0.54\ V$

وبجمع طرفي نصفي التفاعل للخلية الكلية

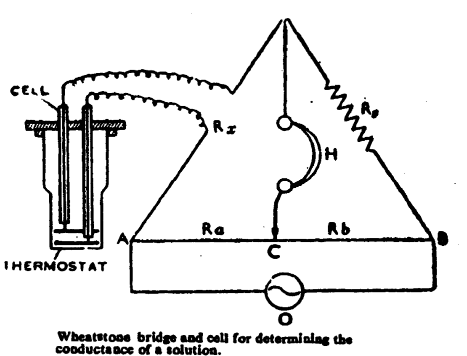
$$Cl_{2(g)} + 2I_{(s)} \longrightarrow + 2Cl^{-}_{aq} + I_{2(s)} \quad E.M.F. = + 0.824\ V$$

وحيث ان قيمة E.M.F الكلية موجبة الإشارة فإن هذا التفاعل يكون تلقائيا . ولو فرضنا خلية أخري ويكون قيمة مجموعة E.M.F. الكلية للخلية بالسالب . فإننا نجد أن هذا التفاعل غير تلقائي .

قياس التوصيل Measurement of onductance

إيجاد التوصيل (Λ) للمحلول الاليكتروليتي يدخل في قياس التوصيل النوعي للمحلول والذي يعين بواسطة قياس المقاومة للمحلول . ولقياس مقاومة المحلول الاليكتروليتي ، تستخدم دائرة القنطرة لهويستون كما هو مبين في الشكل (9) .

وكما هو مبين في الشكل (9) خلية تحتوي علي محلول اليكتروليتي لها مقاومة (Rx) المراد إيجادها . توضع في أحد أزرع الدائرة للقنطرة ، مقاومة قياسية متغيرة (Rs) في الناحية الأخرى ، (AB) سلك موحد المقاس (موحد المقطع) يمكن التحرك عليه للنقطة (C) . بمرور تيار مقداره من 500 وحتى 2000 سيكل (دوره) لكل ثانية لكي يعطي ترددات تشبه الصوت في السماعة (H) . وتقوي بأنبوبة مفرغة اهتزازية (O) .



Wheatstone bridge and cell for determining the conductance of a solution.

المقاومة (Rs) تحدد عند نقطة الإتصال (C) بتحركها علي طول المسافة (السلك) ، (AB) بحيث عند النقطةC يكون سماع الصوت بأقل صوت ممكن عند هذه النقطة (C) يحدث اتزان

بنفس الجهد أي أن $E_s = Eb, E_\alpha = Ea$ وطبقا لقانون أوم الفرق في الجهد (E) يكون مساويا للتيار I مضروبا في المقاومة R أي أن :

$$I_X R_X = I_\alpha R_\alpha, \quad \& \quad I_s R_s = I_b R_b,$$

بقسمة الاولي علي الثانية تعطي

$$I_X R_X / I_s R_s, \quad = \quad I_\alpha R_\alpha / I_b R_b, \qquad -1$$

وحيث ان $I_b = I_s, I_X = I_s$ إذا كمية التيار المارة خلال المقاومتين متساويين وتختزل المعادلة (1) الي :

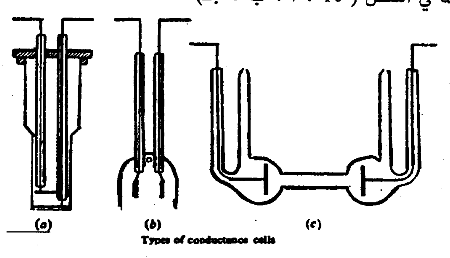
$$R_X = R_s, \quad , \quad R_\alpha / R_b,$$

وحيث ان المقاومة $R_b , R_s,$ يتناسبان للأطوال (AC), (CB) علي التوالي . إذا يمكن كتابة المعادلة الأخيرة علي الشكل :

$$RX = Rx \times \frac{\text{Length AC}}{\text{Lenght CB}} \qquad -2$$

ومعكوس R_X تعطي الاتصالية (L) للمحلول الاليكتروليتي في الخلية ومكافئ الاتصالية يمكن حسابه من المعادلة (1) ومن المعادلة $\Lambda_o = \lambda^o_+ + \lambda^o_-$ حيث λ^o_+ , λ^o_- مكافئ الاتصالية عند المحلول المخفف النهائي للكاتيون والأنيون علي التوالي .

ونلاحظ ان الاتصالية تتأثر بالحرارة ، ولهذا فإن الخلية دائما ما توضع في حمام مائي لدرجة حرارة ثابتة ويوجد أنواع كثيرة لخلايا الاتصالية والمشهور منها ثلاثة أنواع كما في الشكل (10 ، أ ، ب ، جـ)



Types of conductance cells

شكل (١٠) أنواع خلايا التوصيل

ثابت الخلية Cell Constant

المعادلة $(Ls = L\frac{\ell}{a})\ ohm^{-1}\ m^{-1}$. تشير الى حساب الاتصال النوعي لأي محلول اليكتروليتي مبينا المسافة بين الاقطاب (ℓ) والمساحة للمقطع (a) معروفين . عمليا من الأفضل إيجاد نسبة (ℓ/a) غير القياسات الكلية للمفردات . لأي خلية لها قيمة ثابتة من a, ℓ ولهذا فإن نسبة (ℓ/a) معلومة وثابت وتكون مبينة بواسطة K من المعادلة رقم 1

$$L_s = KL$$

$$\therefore \text{Cell constant (K)} = \frac{\text{specific conductance}}{\text{observed conductance}}\ m^{-1} \qquad -3$$

ولايجاد ثابت الخلية تستخدم محلول 0.1 ع و 0.01 ع من كلوريد البوتاسيوم وذلك بأخذ 7.45 جرام ، 00.745 جرام من كلوريد البوتاسيوم ويوضع في لتر ماء مقطر لثاني مرة ومحسوب له قيمة الاتصالية كمرجع (ماء– الاتصالية) (conductivity – water) . الاتصال النوعي لهذا المحلول معلوم ويعطي من الجدول (1) عند درجات حرارة مختلفة . الخلية مع الاقطاب ذات المساحة المحدودة ، ذات المسافة الثابتة بينهما تملأ بواسطة كلوريد البوتاسيوم المعلوم الاتصالية ثم توضع في حمام مائي ثابت درجة الحرارة 25°م نوجد بالضبط مقاومة المحلول ، ومقلوب المقاومة تعطي الاتصالية ، وقيم الاتصالية الظاهرة . والنوعية يعوضان بها في المعادلة (3) لتقييم ثابت الخلية .

Table (1) : Specific conductances of KCl solutions

Concentration equiv/litre	$Ohm^{-1}\ m^{-1}$		
	0°C	18°C	25°C
1.00	6.4300	9.8200	11.1730
0.1	0.71540	1.11920	1.28860
0.01	0.0775	0.12227	0.14114

مثال : وجد أن الاتصال النوعي لمحلول عياري $\frac{N}{50}$ لمحلول كلوريد البوتاسيوم عند 25°م . يكون $0.2765\ ohm^{-1}\ m^{-1}$. فلو أن مقاومة نفس المحلول الموجود في الخلية 450 ohms فما هو ثابت الخلية .

$$\therefore \text{Cell constant} = \frac{\text{specific conductance}}{\text{observed conductance}}\ m^{-1}$$

$$= \frac{0.2765}{1/\text{resistance}} = 0.2765 \times \text{resistance}$$

$$= 0.2765 \times 450 = 1244\ m^{-1}.$$

مثال : 0.05 ع من محلول اليكتروليتي يحتوي حجم قدره بين قطبين من البلاتين 1.72×10^{-2} ومساحة قدرها 4.5×10^{-4} م^2 له مقاومة قدرها 40 أوم . احسب مكافئ الاتصالية للمحلول .

الحل

length (ℓ) = 1.72×10^{-2} m

Area (a) = $4.5 \times 10^{-4}\ m^2$

Cell constant = $\frac{\ell}{a} = \frac{1.72 \times 10^{-2}}{4.5 \times 10^{-1}} = 38.2\ m^{-1} = K$

Observed conductance = $\frac{1}{40} = 0.025\ ohm^{-1}$

Now, specific conductance Ls = obs. Conductance

= $0.025 \times 38.2\ ohm^{-1}\ m^{-1} = 0.955\ ohm^{-1}\ m^{-1}$

Hence, equivalent conductance (Λ) = $L_s \times$ Volume

= 0.955×0.02 (V) = $0.02\ m^3$)

= $0.01910\ ohm^{-1}\ m^2$

Effect of concentration on conductance تأثير التركيز علي الاتصالية

الناتج من حسابات الاتصالية دائما ما نعبر عنها بمكافئ الاتصالية للمحلول . والجدول رقم (2) يحتويّ علي الاتصالية لبعض المحاليل الاليكتروليتية مختلفة الأنواع .

الملاحظ من الجدول (2) ان معامل الاتصالية يزداد مع زيادة التخفيف للمحلول الاليكتروليتي ويصل الي قيمة لانهائية عند التخفيف اللانهائي . وتسمي هذه القيمة بمعامل الاتصالية عند التخفيف مالانهاية ويرمز لها بالرمز Λ_o . تبين عند إذابة 1 جم مكافئ من اليكتروليت عندما تتفكك او تنتشر أيوناته كاملا في المذيب حتى لا يؤثر أيون

Table (2) Equivalent conductances of electrolytes in aquours solution at 25°C ($ohm^{-1}\ m^2\ equiv^{-1}$).

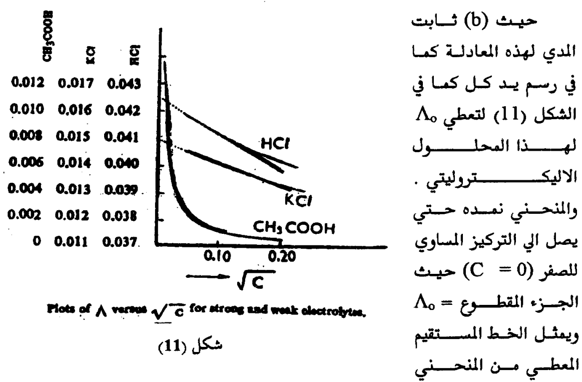
Concentration Cequiv/litre	HCl	½ H_2SO_4	NaOH	KCl	$AgNO_3$	½ $NiSO_4$	½ $BaCl_2$	CH_3COOH
1	0.033280	-	-	0.011190	-	-	0.00805	-
0.5	0.035920	0.02225	-	0.011720	-	-	0.08880	-
0.2	0.037960	0.02343	-	0.012390	0.01080	:	0.009860	-
0.10	0.039132	0.02508	0.02211	0.012196	0.010914	0.00508	0.010508	0.000520
0.05	0.039909	0.02726	0.02270	0.013337	0.011524	0.00592	0.011148	0.000740
0.02	0.040724	0.03080	0.02330	0.013834	0.012141	0.00723	0.011909	0.001160
0.010	0.041236	0.03364	0.02370	0.014127	0.012476	0.00827	0.012394	0.001630
0.005	0.041500	0.3649	0.02400	0.014355	0.012720	0.00932	0.012802	0.002290
0.0010	0.042136	0.03995	0.02450	0.014695	0.013051	0.01131	0.013434	0.004920
0.0005	0.042274	0.04131	0.02460	0.014781	0.013136	0.01187	0.013596	0.006770
0.0005	0.042616	0.04296	-	0.014986	0.013336	-	0.013998	0.039070

علي أيون آخر . ومع الاليكتروليتات القوية مثل الأحماض القوية والقواعد القوية والأملاح غير العضوية فالتغير في الاتصالية ليس كبيرا . ولهذا فإن هذه المواد تعطي قيمة اتصالية عالية في المحاليل العالية وتسمي هذه المواد بالمحاليل الاليكتروليتية القوية . بينما المركبات العضوية (الأحماض العضوية) تأخذ قيم معامل اتصالية ضعيفة عند التركيزات العالية ثم تزداد بسرعة بزيادة التخفيف ، الأحماض العضوية والقواعد والأملاح المتفككة جزئيا تسمي بالالكتروليتات الضعيفة .

كوالراوش بين عند رسم (Λ) للمحلول الاليكتروليتي القوى مقابل الجذر التربيعي للتركيز ($\sqrt{C}$) ، فالمنحنى يقترب من الخطية في المحاليل المخففة . وقد اقترح هذه المعادلة مبنية علي المعطيات . حيث نجد معامل الاتصالية معتمد علي التركيز للمحاليل المخففة .

$$\Lambda_o = \Lambda_o - b\sqrt{C} \qquad -4$$

حيث (b) ثابت المدي لهذه المعادلة كما في رسم يد كل كما في الشكل (11) لتعطي Λ_o لهذا المحلول الاليكتروليتي . والمنحني نمده حتي يصل الي التركيز المساوي للصفر (C = 0) حيث الجزء المقطوع = Λ_o ويمثل الخط المستقيم المعطي من المنحني يساوي (b). وقيمة Λ_o يمكن حسابها باستخدام المعادلة (4) .



Plots of Λ versus $\sqrt{c}$ for strong and weak electrolytes.

شكل (11)

قانون كولراوش وتطبيقاته Kohlrasch's Low and its application

هذا العالم درس معامل الاتصالية لعديد من المحاليل الاليكتروليتية عند تخفيف لانهائي ثم أوجد عدة تنظيمات بينهما كما هو موضح في الجدول (3) .

Table (3) Equivalent conductances at infinite dilution at 25°C.

Electrolyte	Λ_o	Difference	Electrolyte	Λ_o	Difference
KCl	0.01499	3.49×10^{-3}	HCl	0.04262	0.49×10^{-3}
LiCl	0.01150		HNO_3	0.04213	
KNO_3	0.01450	3.49	KCl	0.01499	0.49
$LiNO_3$	0.01101		KNO_3	0.01450	
KOH	0.02715	3.49	LiCl	0.01150	0.49
LiOH	0.02366		$LiNO_3$	0.01101	

الفرق بين أملاح البوتاسيوم والليثيوم لها نفس الأنيون المشترك في Λ_o ثابت لا يعتمد علي الأنيون . ونفس النتيجة في القيمة وجدت في المركبات التي تحتوي على

كاتيون واحد مع اختلاف في الأنيون . كولراوش توصل الي استنتاج وهو عند التخفيف النهائي حيث التفكك لكل الاليكتروليتات يكون تام وبالتالي التأثير الداخلي للأيونات غير ظاهر علي كل أيون يتحرك – أو يهاجر خلال المحلول بإستقلالية عن أيونه المشترك ونضع اسهام محدد تجاه مكافئ التوصيل للالكتروليت حيث يعتمد فقط علي طبيعته وليس علي كل الأيونات المتجمعة في المحلول . وهذا القانون يسمي بقانون كولراوش بالهجرة الأيونية المستقلة . من هذا القانون نجد أن Λ_o لأي محلول اليكتروليتي يكتب علي النحو التالي :

$$\Lambda_o = \lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ \qquad -5$$

حيث أن λ_+° ، λ_-° هما مكافئ التوصيل عند التخفيف اللانهائي للكاتيونات والأنيونات علي التوالي . وعموما كل المحاليل المحتوي علي واحد جرام لمحاليل الكتروليتية مختلفة سوف يحتوي علي عدد مكافئ للأيونات بمعنى كل الشحنات المحمولة بواسطة الأيونات تكون واحدة لكل المحاليل . اذا كل مجموع الشحنات تكون ثابتة في كل حالة . ولهذا فإن مكافئ التوصيل للالكتروليت للمحلول المخفف اللانهائي يعتمد علي سرعة الأيونات . فلو ان u_+ , u_- هما سرعتا الكاتيون والآنيون علي التوالي تحت جهد مقداره 1 فولت لكل متر . اذا Λ_o يجب ان تتناسب لمجموع السرعات للأيونين ولهذا :

$$\Lambda_o^\alpha \ \alpha_o (u_+ + u_-)$$

$$\text{or} \qquad \Lambda_o = K(u_+ + u_-) = Ku` + Ku_- \qquad -6$$

حيث (K) ثابتة لكل اليكتروليت حيث K_{u+} تشير لاسهام الكاتيونات ، K_{u-} للأنيونات لكل التوصيل للاليكتروليت .

ومن المعادلة $\Lambda_o = \lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ$ نجد أن

$$\lambda_+^\circ = Ku_+ \ \text{and} \ \lambda_-^\circ = Ku_- \qquad -7$$

من المعادلتين (5,6) يمكن أن نصل الي

$$\frac{\lambda_+^\circ}{\Lambda_o} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = t_+ \ \text{and} \ \frac{\lambda_+^\circ}{\Lambda_o} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = t_-$$

حيث t_+ – العدد المرتحل (المهاجر) للكاتيونات t_- العدد المرتحل (المهاجر) للأنيونات .

والعلاقات السابق استخدامها مهم جدا لأنها تدل لحساب التوصيل الايوني عند محاليل مخففة من قيم التجارب للعدد المرتحل للايونات ، Λ_o للاليكتروليت القوى .

مثال : وجد أن قيمة Λ_o لكلوريد البوتاسيوم عند 25°م هي 0.0149086 بينما t_+ – لأيون البوتاسيوم هي 0.491 . إذا

$$\lambda^\circ K^+ = 0.491 \times 0.0149086 = 0.00735 \ ohm^{-1}\ m^2$$

$$\lambda^\circ Cl^- = 0.509 \times 0.0149086 = 0.00763 \ ohm^{-1}\ m^2$$

ومكافئ التوصيل للأيونات الأخرى يمكن تقييمها بالمثل كما هو مبين بالجدول رقم (4).

Table (4) Equivatlent conductances and imfinite dilution (ohm^{-1} m^2 equiv at 25°C)

Cation	λ_+°	Anion	λ_-°
H^+	0.034982	OH^-	0.019850
K^+	0.007352	Cl^-	0.06734
Na^+	0.005011	Br^-	0.007840
NH_4^+	0.007340	I^-	0.007680
Li^+	0.003869	NO_2^-	0.007144
Ag^+	0.006192	CH_3COO^-	0.004090
$\frac{1}{2} Ca^{2+}$	0.005950	HCO_3^-	0.004400

مع الأخذ في الاعتبار بقانون كولراوش فإنه من الممكن إيجاد مكافئ التوصيل محاليل ضعيفة وقوية الاليكتروليت بإضافة أيون توصيل مناسب كاتيون وانيوني . كمثال Λ_o لحمض الخليك كمحلول ضعيف وحيث أنه لايمكن إيجادها بالطريقة المباشرة يمكن حسابها علي هذا النحو .

$$\Lambda_o \ (CH_3COOH) = \lambda^\circ(H^+) + \lambda^\circ\ (CH_2COO^-)$$

$$\Lambda_o \ (CH_3COOH) = 0.034982 + 0.004090$$

$$= 0.039072 \ ohm^{-1}\ m^2\ equit^{-1}$$

مثال : أحسب مكافئ التوصيل لحمض الخليك عند تخفيف مالا نهائي ودرجة حرارة 25°م . (بامتداد المنحني اعطي القيم الآتية) .

$\Lambda_o(HCl) = 0.042616$, $\Lambda_o = (CH_3COONa) = 0.091$

and $\Lambda_o\ NaCl = 0.1265$

يمكن كتابتها علي :

$$\lambda^\circ(H^+) + \lambda^\circ_{(CH_3COO^-)} = (\lambda^\circ_{Cl^-} + \lambda^\circ_{H^+})(\lambda^\circ_{Na^+} + \lambda^\circ_{CH_3COO^-})(\lambda^\circ_{Na^+} + \lambda^\circ_{Cl^-})$$

$$\therefore \Lambda_{o(CH_3COOH)} = \Lambda_{o\,(HCl)} + \Lambda_{o\,(CH_3COONa)} - \Lambda^\circ_{(NaCl)}$$
$$= 0.042616 + 0.0091 - 0.01265$$
$$= 0.03907\ ohm^{-1}\ m^2\ equit^{-1}$$

ومكافئ التوصيل لأملاح شحيحة الذوبان عند التخفيف النهائي يمكن إيجاده بإضافة مكونات أيوناته عند 25°م .

مثال : مكافئ التوصيل لمحلول مخفف لكبريتات الباريوم يمكن حسابه .

$$\lambda_o\ (\tfrac{1}{2} Ba^{+2}) + \lambda_o \tfrac{1}{2} SO_4^{-2} = \Lambda_o BaSO_4$$
$$= 0.00364 + 0.007980$$
$$= 0.0014344\ ohm^{-1}\ m^2\ equit^{-1}.$$

التحركات الأيونية Ionic mobilities

لنتصور محلول اليكتروليتي مخفف جدا (جرام مكافئ في لتر) أي $\frac{C}{10^{-3}}$ جرام مكافئ لكل متر مكعب موضوع في مكعب 1 لتر طوله مع أقطاب مربعة لواحد متر مربع المساحة لكل الأوجه ونفترض تزويده بواحد فولت . والتوصيل للالكتروليت يعطي بهذه العلاقة :

$$\Lambda = Ls\ \frac{C}{10^{-3}}\ ohm^{-1}\ m^2\ equiv^{-1}$$

إذا يكون المحلول مخفف بكفاية وبفرض ان Λ غالبا تؤول الي Λ_o والمعادلة رقم (5)

$$\lambda^\circ_+ + \lambda^\circ_- = Ls\ \frac{C}{10^{-3}}$$

$$Ls = (\lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ)\frac{C}{10^{-3}} \quad -8$$

بواسطة قانون أوم التيار المار خلال الاليكتروليت يعطي بهذه العلاقة

$$I = \frac{E\,(Volt)}{R\,(ohm)} = E \times Ls \text{ ampere} = (\frac{1}{R} = Ls)$$

$$= \lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ \ \frac{C}{10^{-3}} \text{ a mpere}, E = 1 \text{ volt}$$

وخلال كل ثانية فـإن المقـدار $(\lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ \ \frac{C}{10^{-3}})$ كولومـب سـوف يمـر خـلال الخلية.

فلو أن u_+, u_- السرعة الكلية الايونية لكل متر لكل ثانية لفرق جهد قدره 1 فولت لكل متر فان كل الكاتيونات خلال طول u_+ متر سوف تمر خـلال سـطح في اتجـاه واحـد لكل واحد ثانية ، بينما كل الانيونات خلال طول u_- متر سوف تمر في الاتجـاه المعـاكس اذا $[(u_+ + u_-)\frac{C}{10^{-3}}]$ جرام مكافئ للكاتيونات والانيونـات الـتي تنتقـل لكـل واحـد ثانية ، وواحد جرام مكافئ لاي ايون يحمل قيمة مقدارها 96.500 كولوم ، بمعنى واحد فراداي وهي القيمة السابقة $[(u_+ \ + \ u_-)\frac{C}{10^{-3}}]$ كولـوم . وان كميـة الكـهرباء المـارة خلال الخلية تكون $(\lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ \ \frac{C}{10^{-3}})$. ولهذا :

$$F\,(u_+ + u_-)\frac{C}{10^{-3}} = (\lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ)\frac{C}{10^{-3}} \quad -9$$

$$F\,(u_+ + u_-) = (\lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ) \quad -10$$

Or $\quad Fu_+ = \lambda_+^\circ$ and $Fu_- = \lambda_-^\circ \quad$ -11

من المعادلة رقم (7) او (11) نجد أن $K = F$ وبالتالي يمكن كتابة

$$u_+ = \frac{\lambda_+^\circ}{F} = \text{and } u_- = \frac{\lambda_-^\circ}{F} \quad -12$$

إذا سرعة أي ايون تحت فرق جهد قدره واحد فولت / متر يسمي بالهجرة الايونية (التحركية الايونية) وتكون وحدا السرعة التحركية هي متر^2 / ثانية/ فولت والجدول (5) يبين بعض القيم للأيونات الشائعة للتحركية .

Table (5): Ionic mobilities at 25°C at infinite dilution

Cations	Mobility ($m^2 s^{-1} v^{-1} 10^8$)	Anions	Mobility ($m^2 s^{-1} v^{-1} 10^8$)
H^+	36.30	OH^-	20.50
K^+	7.62	Cl^-	7.90
Na^+	5.20	Br^-	8.12
Li^+	4.01	I^-	7.96
Ba^+	6.59	SO_4^{--}	8.27
Ca^+	6.16	NO_3^-	7.40

فمن الملاحـظ أن الأيدروجـين والهيدروكسـيل يـأخذان قيمـة عاليـة مـن السـرعة أو التحركية الأيونية . وبالتالي فإن الأيدروجين والهيدروكسيل لهما درجـة عاليـة في عمليـة السولفاي (المماه) .

تطبيقات قياسات الاتصالية Application of Conductance measurements

بعض التطبيقات المهمة لقياس التوصيل لحل المشاكل الكيميائية يمكن توضيحها كما يلي :

i – ايجاد ذوبانية الأملاح شحيحة الذوبانية

i – Determination of solubilits of sparingly soluble salts

مـن الصعـب جـدا تعيـين ذوبانيـة أمـلاح شـحيحة الذوبـان في المحـاليل بـالطرق الكيميائية ولكن طرق قياسات معامل التوصيل للمحاليل المشبعة لمثل هذه الأملاح والوسائل المناسبة لحساب ذوبانياتها هي ، بأخذ محلـول مشـبع مـن كلوريـد الفضـة أو كبريتـات الباريوم) في ماء توصيل معلوم التوصيل النوعي له (L_H) ثم بعد ذلك نقيس معامل التوصيل للمحلول المشبع (L_t) . هذه القيمة تشمل قيمـة التوصيـل النوعـي للمـاء المعلـوم التوصيـل والملح معا . إذا قيمة التوصيل النوعي للملح هو :

$$Ls\ (salt) = (L_t - L_H\ H_2O) \qquad -13$$

ومن حساب (ls salt) معامل التوصيل يمكن إيجادها بواسطة المعادلة

$$\Lambda = \frac{10^{-3}}{S} \text{ Ls salt} \quad -14$$

حيث (S) الذوبانية (مكافئ/ لتر) للملح . بينما المحلول المشبع يكون مخفف جدا، ولا يختلف كثيرا عن Λ_o ، ولنأخذ هذا الاستبدال يمكن إيجاد (S) مثل

$$S = \frac{10^{-3}}{\Lambda_o} \text{ Ls salt} \quad -15$$

Λ_o يمكن حسابها من معرفة التوصيل الايوني لمكونات الأيونات المعطاه في جدول (5) . ومن معرفة Λ_o المعلومة ، يمكن إيجاد Ls(salt) عمليا .

مثال : وجد التوصيل النوعي لمحلول مشبع من كلوريد الفضة عند 25°م هو 3.88×10^{-4} أوم$^{-1}$ متر$^{-1}$ بينما الماء المستخدم بعته كانت 1.6×10^{-4} أوم$^{-1}$ متر$^{-1}$ ، التوصيل الايوني لايونات الفضة والكلور (Ag^+, Cl^-) عند هذه الدرجة هي 0.006192 و 0.007638 أوم متر$^{-1}$. احسب ذوبانية كلوريد الفضة في الماء بالجرام / لتر عند هذه الدرجة .

$$\begin{aligned} Ls(AgCl) &= L_t - L_H (H_2O) \\ &= 3.88 \times 10^{-4} - 1.6 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1} \\ &= 2.28 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1} \\ \text{and} \quad \Lambda_o(AgCl) &= \lambda^\circ_+ Ag^+ + \lambda^\circ - (Cl^-) \\ &= 0.006192 + 0.007638 \\ &= 0.01383 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^2 \text{ equiv}^{-1} \end{aligned}$$

ونحن نعلم أن

$$S = \frac{1000}{\Lambda_o} \times Ls (AgCl)$$

$$S = \frac{10^{-3}}{0.01383} \times 2.28 \times 10^{-4}$$

ولكن الوزن المكافئ لكلوريد الفضة هو 143.42

$$\therefore \text{Solubility of AgCl} = 1.65 \times 10^{-5} \times 143.42 = 2.36 \times 10^{-3} \text{g/litre at } 25^\circ C$$

ii – درجة التفكك للأليكتروليت الضعيف

ii – Degree of dissociation of weak electrolyte

لقد اقترح أرهينيوس أن درجة التفكك للمحلول الاليكتروليتي الضعيف مثـل حمـض الخليك يمكن حسابه من مكافئ التوصيل (Λ) للاليكتروليت ومكافئ التوصيـل عنـد مـالا نهاية (Λ_o) ، طبقا للمعادلة (5) .

$$\Lambda_o = \lambda^\circ_+ + \lambda^\circ_-$$

يعتمد التوصيل للاليكتروليت علي عدد الايونات الموجودة في المحلـول وأيضـا علـي حركته . وطبقا لذلك فإن عملية التخفيف تزيد من التفكك للاليكترويت الضعيف للأيونات ولا تغير في حركته وهذا مبدأ أرهينيوس . ولنفترض 1 جم مكافئ من اليكتروليت يتفكـك ليعطي (αg) مكافئ لكل أيـون في محلـول عنـد تخفيـف قـدره (V) . إذا فـإن التوصيـل يعطي بهذه العلاقة .

$$\Lambda_v = \alpha\,\lambda^\circ_+ + \alpha\,\lambda^\circ_-$$
$$= \alpha\,(\lambda^\circ_+ + \lambda^\circ_-) \qquad -16$$

حيث أن (Λ_v) هي قيمة التوصيل المكافئ المقاس عنـد التخفيـف V (بمعنـى1 جـم مكافئ مذاب في (V)م^3 لمحلـول) ، (α) ترمـز لدرجـة التفكـك للالكـتروليت ، وبقسـمة المعادلة (16) علي المعادلة (5) نحصل علي :

$$\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_o} \qquad -17$$

والمعادلة (17) يمكن تطبيقها جيدا علي الاليكتروليت الضعيـف ولا يمكـن تطبيقـها على الاليكتروليت القوى حيث أنه يتفكك تماما عند كل التخفيضـات عمليـا . اذا معـدل التوصيل للأليكتروليت القوى يبين تأثير القوى الداخليـة الأيونيـة علـى هجـرة الأيونـات وليست علي درجة التفكك .

والآن نعتبر اليكتروليت ضعيف (MA) يتفكك في الماء تبعا لهذه المعادلة :

$$MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$$

ولو أن تركيز الاليكتروليت C مول/ لتر ، α – درجة التفكك ، إذا تركيز A^- هـي αC مول ، M^+ هي αC أيضا وكميـة المـادة الغـير متفككـة هـي $C(1 - \alpha)$ مـول ، وبتطبيق قانون فعل الكتلة فإن ثابت التفكك يمكن إيجاده بهذه العلاقة :

$$K_\alpha = \frac{C_{M^+} \times C_{M^-}}{C_M A} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \qquad -18$$

وعند ثبوت الحرارة فإن قيمة K_α ثابتة . وعند تغير (C) فإن (α) يجب أن تتغير حتي تجعل قيمة K_α ثابتة والمعادلة (18) تبين تغير درجة التفكك مع التركيز والتى نعبر عنها بقانون أوستفالد للتخفيف (Ostwald Dilution low) . هذه المعادلة تطبق فقط او مسموح بها للالكتروليت الضعيف مثل الأحماض العضوية والقواعد الضعيفة .

مثال : وجد مكافئ التوصيل لمحلول حمض الخليك تركيزه 1.028×10^{-3} هو 0.004815 أوم$^{-1}$ متر^{2} عند 25°م . مكافئ التوصل للمحلول عند تخفيف ما لانهائي وجد 0.03906 أوم $^{-1}$ متر^{2} ، أحسب ثابت التفكك للحمض عند هذا التركيز .

بتفكك حمض الخليك تبعا لهذه المعادلة

$$CH_3COOH \longrightarrow H^+ + CH_3COO^-$$

وثابت التفكك للحمض يعطي بهذه العلاقة

$$K_\alpha = \frac{C_{H^+} \times C_{CH_3COO^-}}{C_{CH_3COOH}}$$

وتبعا لقانون اوستفالد للتخفيف

$$K_\alpha = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_o} = \frac{0.004815}{0.03906} = 0.1232$$

وحيث ان تركيز (C) للحمض هي 1.028×10^{-3} مول/ لتر بالاستبدال لقيم C, α في المعادلة السابقة نحصل علي :

$$K_\alpha = \frac{(0.123)^2 (0.001028)}{(1-0.123)} = 1.78 \times 10^{-5}$$

مثال : قيمة التوصيل النوعي للماء النقي عند 25°م هي 58×10^{-7} أوم $^{-1}$ متر$^{-1}$. والتوصيل الايوني عند تخفيف لانهائي للايونات OH^- والايدروجين H^+ هي 0.019850 ، 0.034982 أوم $^{-1}$ متر^{2} علي الترتيب وكثافة الماء عند هذه الدرجة هي 0.9971 . جرام/سم^{3} . أحسب التوصيل الايوني للماء .

من المعلوم ان الماء اليكتروليت ضعيف ويتفكك الي

$$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^-$$

ولإيجاد درجة التفكك (a) للماء ، مطلوب $\Lambda_v = \Lambda_s V$ ، بينما $V = \Lambda_s = \Lambda_v$
حيث (V) الحجم باللتر المكعب المحتوي علي واحد جرام مكافئ للماء ويحسب كالتالي.

$$V = \frac{18.02}{0.9971} = 18.08\ Cm^3 = 18.08 \times 10^{-6}\ m^3$$

ولحساب $\Lambda_v = 58 \times 10^{-7} \times 18.08 \times 10^{-6} = 1.05 \times 10^{-10}$ أوم $^{-1}$ متر ^{2} ،
ومكافئ التوصيل Λ_o (equiv. Conductance) المتوقعة للتأين الكامل للماء .

$$\Lambda_o = \lambda^\circ_+ (H^+) + \lambda^\circ_- (OH^-)$$

$$= 0.034982 + 0.019850 = 0.054832\ ohm^{-1}\ m^2$$

∴ درجة التفكك للماء عند هي 1.028×10^{-3} مول/ لتر بالاستبدال لقيم C, α في المعادلة السابقة نحصل علي 25°م.

$$\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_o} = \frac{1.05 \times 10^{-10}}{0.054832} = 1.9 \times 10^{-9}$$

والمولارية للماء يمكن تعيينها بالعلاقة

$$C = \frac{1000}{18.02} = 55.49\ mole/litre$$

اذا التركيز الايوني

$$C_{H^+} = C_{OH^-} = \alpha C = 55.49 \times 1.91 \times 10^{-9} = 1.05 \times 10^{-7}$$

والحاصل الأيوني للماء يمكن إيجاده

$$K_w = C_{H^+} \times C_{OH^-} = (1.05 \times 10^{-7})^2 = 1.1 \times 10^{-14}$$

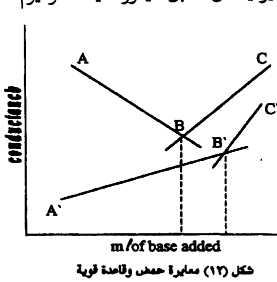
ولهذا الغرض فإن قيمة K_w للماء دائما تؤخذ القيمة 10^{-14}

iii – المعايرة بواسطة قياس التوصيل iii- Conductometric titration

قياس التوصيل يمكن تطويعه لتعيين النقطة النهائي للعيارية وهذه الطريقة تتمثل بأخذ حجم معلوم من حمض في خلية توصيل لها مقاسه ومعلومة . ثم نضع محلول معاير قاعدي في السحاحة . بعد اضافة كمية من السحاحة علي الحامض يقلب جيدا المحلول . ثم تقاس قيمة المقاومة بعد كل اضافة من المحلول القاعدي وبرسم الاتصالية $(\frac{1}{R})$ مقابل

الحجم الموافق من السحاحة المضاف . نجد تغير الاتصالية يمثل خط مستقيم . من المهم أخذ عدة نقاط قياسية من ستة لثمانية قراءات لتغطية المنطقتين قبل وبعد نقطة التفاعل . ولرسم خطي التعادل المتداخلين . فإن نقطة التلاقي بينهما تسمي بنقطة التعادل . وبأخذ محلول مخفف فإن الخط يكون غير مستقيم . وسلوك المنحنيات تعتمد علي طبيعة المعايرة كما هو مبين في الحالات الآتية :

1 – قاعدة قوية مع حمض قوي : فعندما نعاير يد كل مقابل هيدروكسيد الصوديوم وبرسم التغير في الاتصالية مقابل حجم هيدروكسيد الصوديوم المضاف كما هو مبين في الشكل (12) . قبل إضافة القاعدة فإن محلول الحمض له محتوي عال في التحرك للأيونات حيث يعطي المحلول قيمة عالية في التوصيل . وبمرور عملية المعايرة فإن بعض من أيونات الأيدروجين (H^+) ستتحول مع (OH^-) لتكوين ماء ، و Na^+ المتبقي له قيمة توصيل أقل (المستبدل من الأيدروجين في المحلول) حتي الوصول الي نقطة معينة (أدنى) في التوصيل ، وبإستخدام عملية الإضافة بعد نقطة التعادل تحدث زيادة في قيمة التوصيل نتيجة لوجود (OH^-) .

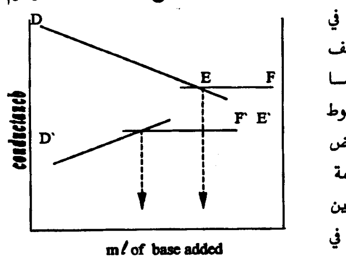


شكل (١٢) معايرة حمض وقاعدة قوية

من الشكل نجد أن المنحنى (AB) تمثل التوصيل للحمض والملح بينما BC تمثل التوصيل للقاعدة والملح . وعند النقطة (B) لا يوجد زيادة من الحمض ولا من القاعدة ولذلك تمثل نقطة التعادل أو النقطة النهائية .

2 – حمض ضعيف مع قاعدة قوية: من الشكل السابق (12) نجد أن `AB تمثل منحنى التوصيل للحمض الضعيف والملح ، بينما B`C` تميل القاعدة القوية نظرا لوجود OH^- (الهيدروكسيل القوي) والملح . وحيث أن الحمض ضعيف فإن قيمة الاتصالية له صغيرة وتزداد بزيادة Na^+ أيون في المحلول والملح CH_3COO^- . وعند نقطة النهاية تزداد قيمة التوصيل بزيادة أيون الهيدروكسيل في الماء والذي يعطي قيمة عالية في التوصيل والتي لا تستهلك .

3 – حمض قوي وقاعدة ضعيفة : كما في معـايرة يد كـل مـع هيدروكسـيدالأمونيوم منحـني (DEF), (D`E`F`) كمـا في معـايرة حمـض الخليـك الضعيـف وهيدروكسيد الأمونيـوم الضعيـف أيضـا وقياسات التوصيل تؤهلنا لتحليل مخلـوط من حمض قوي مثـل يـد كـل . وحمـض ضعيف مثل حمض الخليك بايجاد قيمة التوصيـل للمخلـوط ليعطـي نقطتـين متداخلتين . النقطة الاولي تعطي يد كل في المخلـوط والفـرق بينـهما (بـين الأولي والثانية) لتعطي مكافئ حمض الخليك.



شكل (١٣) معايرة حمض قوي وقاعدة ضعيفة

4 – تفاعلات الترسيب: المعايرة الداخلية لتفاعلات الترسيب يمكن تعيينها بواسطة قياسات التوصيل مثال . عند معايرة كلوريد البوتاسـيوم مـع نـترات الفضـة فـإن كلوريـد البوتاسيوم سوف يستبدل بكمية مكافئة من نترات الفضة تبعا للعلاقة الاتية .

$$(K^+ + Cl^-) + (Ag^+ + NO_3^-) \rightleftharpoons AgCl\downarrow + (K^+ + NO_3^-)$$

فإننا نلاحظ أن قيم التوصيل تظل ثابتة غالبا ، حتى نقطة النهاية .

وبعد نقطة النهاية (التعادل) وبإضافة كمية من نترات الفضـة فإنـها تعطـي إرتفـاع مفاجئ في التوصيل . ويمكن تعيين كبريتات المغنسيوم مع هيدروكسيد الباريوم ، وهكذا .

الهجرة الأيونية (هجرة الأيونات). The migration of ions

بالرغم من ان الأيونات في المحلول تهاجر بسرعات مختلفة الا أنـها تفقـد شـحنتها عند الاقطاب المغموسة في المحلول تحت تأثير مجـال كـهربي كمـا هـو مبـين مـن قـانون فاراداي .

والشكل المبسط (14) والذي يوضح خلية تحتوي علي محلول اليكتروليتي يتكون من مجموعات موجبة مساوية للمجموعات السالبة (كاتيونات = انيونات) والخلية تنقسـم الي ثلاثة حجرات (أقسام) بحواجز مسامية (aa`) (bb`) والتي تمنع تيارات الحمـل ولكـن

Anode a b Cathode

I
II
III
IV

a` b`

شكل (١٤) يبين الهجرة الأيونية

يسمح للأيونات ان تنتقل الي حجرات الأنود أو الكاثود . حالة الأيونات قبل التحلل الأيوني يمكن تشبيهها بالرقم واحد (I) يوجد 16 جزئ كل 6 في كل حجرة خارجية وأربعة في الوسط واعتبر الحالات الاتية :

1 - نفترض كاتيونات لها فقط المقدرة علي التحرك تحت تأثير فوق الجهد المطبق وثلاثة فقط تحركوا من اليسار لليمين . كما هو مبين في الجزء (II) . فنجد انه بالرغم من انتقال ثلاثة كاتيونات فقط فإن كمية مكافئة للأيونات يحدث لها فقد شحنة عند القطب المنوط له . علي ذلك ، التركيز في حجرة الكاثود يتغير ولكن يوجد هبوط بثلاثة جزيئات في حجرة الأنود .

2 - لو ان الكاتيونات والانيونات تحركوا في المحلول بسرعة متساوية . ثلاثة كاتيونات تتحرك تجاه اليمين وثلاثة انيونات تتحرك لتعبر القاطع في اتجاه اليسار الي الأنود . والحالة الوضعية للمحلول كما هو مبين بالخط (III) . كمية مكافئة من الكاتيونات والانيونات حدث لها فقد للشحنة وبالتالي التركيز في كلا الأجزاء حدث لهما أيضا هبوط بنفس القدر (ثلاثة جزيئات) .

3 - لو اثنين من الكاتيون تحركا في اتجاه واحد مع ثلاثة انوينات تحركت في الاتجاه المعاكس . ولهذا فإن معدل السرعة الأيونية بنسبة 2 الي 3 . والنتيجة كما هو واضح في الخط IV .

أعداد الحمل Transport number

لو أن الرمز (u_+) سرعة الكاتيونات و (u_-) سرعة الأنيونات في نفس المحلول وتحت نفس الظروف . وأن كمية الكهرباء التي تمر سوف تتناسب للمجموع ($u_+ + u_-$) والكمية المحمولة أو المنتقلة لكل أيون تتناسب مع سرعته بمعني u_+ , u_- في كل حالة وجزئية التيار الكلي المحمول بواسطة الأيونات يسمي بعدد الانتقال ويعطي بالعلاقة .

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad \text{and} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \qquad -19$$

حيث كلا من t_+ , t_- هما العدد الحمل للكاتيون والانيون علي التوالي للمحلول وبقسمة ($\frac{t_+}{t_-}$) نحصل علي :

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{u_+}{u_-} \qquad -20$$

أي أن أعداد الانتقال للأيونات تتناسب مباشرة مع سرعتها المطلقة وعند $t_+ = t_-$ كلا الايونات ستكون متساوية في انتقال التيار والمجموع لكلا العددين يجب ان يكون مساويا للوحدة أي أن :

$$u_+ + u_- = 1 \qquad -21$$

وشرح النتائج في شكل (14) . عندما تكون النسبة $\frac{u_+}{u_-} = \frac{2}{3}$ يوجد اثنين مكافئ للالكتروليت من حجرة الأنود ناتج عن هجرة الكاتيونات بينما في حجرة الكاثود ثلاثة مكافئ فقدوا ناتج عن هجرة الأنيونات وعلي الرغم يكون العدد المكافئ للاليكتروليت المزاح من أي حجرة خلال مرور التيار يتناسب مع سرعة التحرك للأيونات الخارجه منه .

$$\frac{\text{No of equivalent lost from anode compartmen t}}{\text{No of equivatent lost from cathode compartmen t}} = \frac{\text{speed of cations}}{\text{speed of anion}} = \frac{u_+}{u_-} \qquad -22$$

هذين التعبيرين يكونان القاعدة لايجاد الهجرة عمليا للعدد المتنقل بواسطة الطريقة المقترحة الآتية .

1 – طريقة هيتروف (Hittrof method) : الأجهزة كما هو مبين بالشكل (15) يتكون من أنبوبة انتقال متتالية مزودة بجهاز كولوميتر من الفضة (لقياس فرق الجهد) متصل ببطارية خلال مقاومة متغيرة . وكما هو واضح يوجد جهاز ملليمتر في الدائرة لضبط قيمة التيار عند أي لحظة خلال مرور التيار في الأنبوبة . وأنبوبة الترحل (Transport tube) – جهاز قياس للعدد المرتحل ، يتكون من ثلاث حجرات حجرة الكاثود وحجرة الأنود ، حجرة الوسط وتستخدم الأقطاب في هذه التجربة من المعادن معتمدا علي طبيعة محلول التجربة . ويستخدم الكاثود علي هيئة صفيحة (شريحة) بينما قطب الأنود من سلك حلزوني . وكلا القطبين يغمسين بمحلول اليكتروليتي معلوم التركيز للمادة المراد تعيينها ويمرر التيار في المحلول لمدة ساعتين ليعطي تغير ملموس حول الأقطاب . ويفصل التيار ثم يؤخذ ويجمع المحلول من أحد الحجرات او يجمع كل واحد علي حده ، يوزن ثم يحلل . وكمية الكهرباء المارة خلال المحلول تعيين من الزيادة في الوزن الكاثود من مقياس فرق الجهد . بعد التحلل للمحلول الجزء الثالث في الوسط يجب ان يعين حيث تجد تركيزه ثابت لا يتغير كما كان في أول التجربة .

شكل (١٥) يبين قياس الهجرة الايونية

مثال : محلول يحتوي 10.06 جرام من كبريتات النحاس في 100 جرام وضع هذا المحلول بين قطبين من النحاس للتحليل لبعض الوقت ، وبعد التحاليل أظهرت ترسيب 1.0205 جرام فضة في الكولوميتر (مقياس فرق الجهد) ، 54.565 جرام من محلول الأنود وجدت تحتوي 5.726 جرام من كبريتات النحاس . احسب عدد الحمل لأيون النحاس ولأيون الكبريتات Cu^{++}, SO_4^{--} .

Before electrolysis

Weight of $CuSO_4$ = 10.06 g

Weight of water in solution = (100 – 10.06) = 89.94 g

After electrolysis

Weight of $CuSO_4$ = 5.726 g

Weight of water in solution = 54.565 – 2.725 = 48.839 g

Weight of $CuSO_4$ associated = $\frac{89.94 \times 5.726}{48.859}$ = 10.54 g

Increase in weight of $CuSO_4$ = 10.54 – 10.06 = 0.48 g

Increase in weight of $CuSO_4$ in solution = $\frac{0.48 \times 2}{156.6}$ = 0.00601 equiv.

The total current passed in the cell is given by 1.02005 g

Of silver or equivalent = $\frac{1.0205}{107.87}$ = 0.00946 equiv.

هذا العدد يعنى لو لم يحدث هجرة للنحاس من الأنود ، تحدث زيادة في الوزن للقيمة

Cu^{+2} = 0.00946 – 0.00601 = 0.00345 equiv.

But actual increase = 0.00601 equivalent

والنقص في تركيز النحاس في محلـول الأنود يؤدي الي هجرة أيون النحاس Cu^{+2} =

0.00601 – 0.00946 = 0.00345 مكافئ .

Transpart number of Cu^{+2} ion (t_+)

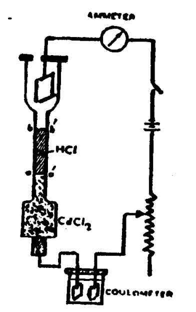
$$= \frac{\text{No of equiv. of Cu lost in anode compartment}}{\text{No of equiv. of metal deposited on the cathode in compartment}}$$

$$= \frac{0.00345}{0.00946} = 0.365$$

Finally then (t_-) of SO_4^{--} = 1 – 0.365 = 0.635

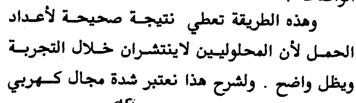
Moving boundary method طريقة الحدود المتحركة

هذه الطريقة وضعت لدراسة معدل تحرك حد بين محلولين أيونين مفضلا ذلك علـي تعيين تغير التركيز عند الأقطاب لو هـذا هـو المطلـوب لايجـاد العـدد المتنقـل لأيـون قـدر الايدروجين في يد كل علاوة علـي ذلـك نـأخذ محلـول آخـر اليكـتروليتي (ويعتـبر دليـل اليكتروليتي) مثل كلوريد الكادميوم والذي يحتوي علي أيون مشـترك مـع الحمـض . كـلا



شكل (16) جهاز قياس الانتفاخ بطريقة الحد المتحرك

المحلولين يوضعان في أنبوبة عمودية منتظمة كما في الشكل (16) بدون خلط نجد حد واضح ناتج بين الاثنين عند `aa . وأيون الأيدروجين يملك حرية أكبر من أيون الدليل Cd^{+2} . وعند مرور التيار خلال الأنبوبة ، فإن أيونات الأيدروجين (H^{+}) تتحرك لأعلى تجاه القطب الكاثود وتتبع بمرور حركة بطيئة لأيون Cd^{+2} محافظا على حركة الحد الواضحة .



وهذه الطريقة تعطي نتيجة صحيحة لأعداد الحمل لأن المحلولين لاينتشران خلال التجربة ويظل واضح . ولشرح هذا نعتبر شدة مجال كهربي أي جهد مقاس عند مسافات $\frac{dE}{dX}$ فولت /متر في الانبوبة . وان القوة المؤدية لتحرك الايونات تتناسب مع المجال الكهربي والذي يعطي بقانون أوم $iR = \frac{dE}{dX}$ حيث (I) كثافة التيار (التيار / وحدة المساحة لمقطع الانبوبة) ، R = مقاومة المحلول والمعادلة تعدل بهذه الطريقة .

$$\frac{dE}{dX} = \frac{i}{L} \qquad -23$$

حيث (L) التوصيل للمحلول . بينما نشاط الايدروجين (H^{+}) أعلي من ايون Cd^{+2} . محلول كلوريد الكادميوم أدني بن الحد وأقل توصيل عن محلول حمض الهيدروكلوريك الذي يعلو الحد . ومن الواضح أيضا أن شدة المجال الكهربي لمحلول كلوريد الكادميوم اكبر من شدة المجال الكهربي لحمض الايدروكلوريد . لذلك لو أن أيون الأيدروجين (H^{+}) يتخلف وراء الحد . والمجال القوي سوف يحملهم حتي يلتصقوا بالسطح الفاصل ولو ان أيون الكادميوم Cd^{+2} ينتشر لأعلى السطح الفاصل لطرف المحلول الاقل في المجال فانه سوف يحركه الي الخلف مرة أخرى للسطح الفاصل. وتسمى هذه العملية (تأثير التعديل). مما يجعل الحد الفاصل دائما ثابت وواضح والشرح التوضيحي للجهاز كما هو مبين :-

قطب الكاثود أعلى ويتكون من شريحة من البلاتين بينما الانود في القاع وهو قطعة (سلك) من معدن الكادميوم . وعند مرور التيار في الدائرة يجد أيون الايدروجين (H^{+})

يتجه لأعلى ويظهر علي هيئة غاز الايدروجين عند قطب الكاثود . وأيون الكادميوم Cd^{+2} يأخذ مكانه ويتكون أسفل عند القطب الانود ، ولهذا فإن السطح الفاصل (الحد) يتحرك مع سرعة أيون الايدروجين (H^+) في محلول (يد كل) المخفف . أيونات الكادميوم سوف يجهز بواسطة الانود ويكون كاف لصيانة زيادة الكادميوم (محلول الدليل) . ومن السهل حساب العدد المنتقل للايدروجين علي هذا النحو .

نفترض ان الحد يتحرك من `aa الي `bb خلال مرور (Q) كولوم كما هو مقاس بمقياس الجهد (خلية الفضة). والمسافة المرتحلة `aa الي `bb مساوية ℓ m والمساحة مقطع الأنبوبة (a) = m^2 . لذلك يكون الحجم المرتد للخارج بواسطة الحد (السطح الفاصل) m^3 ℓ × مساويا لواحد فاراداي (96500 كولوم) ، كمية التيار التي تمر خلال الحد الملحوظ المتحرك هي $\frac{\ell \times am^3}{Q}$ وبمعنى آخر . لو أن واحد فاراداي لتيار يمر فالكمية المحمولة بواسطة (H^+) تكون مساوية للعدد المتنقل [بمعنى (t_+) فاراداي] اذا g_+t المكافئ لأيون الايدروجين يجب ان يمر عند أي نقطة في الاتجاه لأعلى . ولو ان جرام من الحمض (مكافئ/ لتر) فان الحد الفاصل سيتحرك خلال حجم قدره ($t_+ \times 10^{-3}$ /m^3) ويجب ان يساوي $\frac{F \times \ell \times a}{Q} m^3$ ولهذا

$$\frac{t_+ \times 10^{-3}}{Q} = \frac{F \times \ell \times a}{Q}$$

$$\therefore\ t_+ = \frac{F \times \ell \times a \times C}{Q \times 10^{-3}} \qquad -24$$

مثال : في تجربة الحد المتحرك يحتوي 0.1 ع محلول من حمض الهيدروكلوريك ويستخدم كلوريد الكادميوم كدليل . 3 مللي أمبير تمر خلال الانبوبة المنتظمة الشكل 0.3 × 10^{-4} م^2 . والزمن اللازم المذيب يؤخذ لترحيل الحد الفاصل لمسافة 3.1 × 10^{-2} متر واحد كانت واحد ساعة . احسب العدد المنتقل لايون الأيدروجين (H^+) والكلور (Cl^-) .

تركيز ايون الايدروجين (C) = 0.1 جرام مكافئ / لتر

كمية الكهرباء التي تمر خلال الجهاز (Q) = تيار (أمبير) × الزمن (ثانية) :

$= 60 \times 60 \times 0.003 =$

والمسافة المترحلة بواسطة الحد الفاصل (ℓ) = 3.1×10^{-2}متر .

المساحة لمقطع الانبوبة (a) = 0.3×10^{-4}م^2 .

بالاستبدال لهذه القيم في المعادلة (24) ، لايجاد عدد الانتقال لأيون الهيدروجين .

$$t_+ = \frac{96500 \times 3.1 \times 10^{-2} \times 0.3 \times 10^{-4} \times 0.1}{0.003 \times 60 \times 60 \times 10} = 0.831 = 0.831$$

وأيون الكلور المتنقل = $1 - 0.831 = 0.169$

بعض قيم العدد المتنقل للكاتيونات في محـاليل اليكتروليتيـة عنـد تركـيزات مختلفـة عند 25م في الجدول (6) .

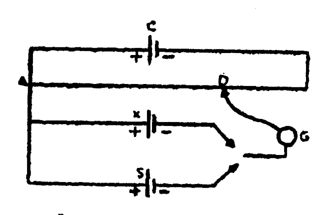
Table (6) Transference numbers of cations at 25°C.

Concentration g.equiv. l^{-1}	HCl	LiCl	NaCl	KCl	$AgNO_3$
0.01	0.834	0.329	0.392	0.490	0.465
0.02	0.831	0.326	0.390	0.490	0.465
0.05	0.829	0.321	0.388	0.490	0.466
0.1	0.827	0.317	0.385	0.490	0.468
0.2	0.825	0.311	0.382	0.489	-
0.5	-	0.300	-	0.489	-

ويلاحظ من الجدول (6) ان عدد الحمل يختلف لفترة معينة لـتركيز الاليكـتروليت . هذا مما يؤدي للحقيقة أن سرعة الايونات لا تكون ثابتة ولكن تختلف مع تركيز المحلول.

قياس القوة الدافعة الكهربية Measurement of emf

القوة الدافعة الكهربية يمكن قياسها بوسائل أجهزة فرق الجهد . ولفهوم ذلك كما هو موضح في الشكل (17) يتكون من خلية التجربـة (C) ثابتـة القـوة الدافعـة الكهربيـة ، متصلـة عـبر موصـل (AB) عـال المقاومـة . والخليـة (X) المـراد تعيينـها متصلـة بـالطرف (A) وخـلال جلفانومتر (G) متصلـة عنـد (D) والـتي



شكل (١٧) قياس القوة الدافعة الكهربية

يمكنها التحرك علي طول (AB) والخلية (X) والوضع (D) يضبطـان حتـى يصـلا لعـدم

مرور تيار خلال الجلفانومتر . والمسافة بين D, A يمثل الجـــهد للخليـة ، وتسـاوي تمـام للقوة الدافعة الكهربية لخلية التجربة (X) عند (E_X) .

وباستخدام مفتاح مناسـب تسـتبدل الخليـة (X) بخليـة قياسـية (S) معلومـة القـوة الدافعة الكهربائية ، والاتصـــال يضـــبط حتى نقطة اتزان اخري `D والجـهد الكلـي بـين `A , D يكون مساويا E_S . أي أن :

$$\frac{d_X}{d_S} = \frac{\text{fall of potential between A and D}}{\text{fall of potential between A and D}`}$$

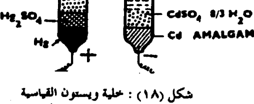
$$\frac{d_X}{d_S} = \frac{\text{length AD}}{\text{length AD}`} \qquad -25$$

وبالتالي يمكن حساب (emf) للخلية .

خلية ويستون القياسية — The Weston standard Cell

خلية ويستون القياسية هي الشائعة والتي تسـتخدم لقيـاس القـوة الدافعـة الكهربيـة لخلايا أخرى غير معلومة (emf) . حيث emf للخلية ثابتة لمدة طويلة والتي لها معـامل حرارة صغيرة (أي أن القوة الدافعة الكهربي تقل بكمية صغيرة تقدر (4.06×10^{-5}فولت /درجة حرارة ارتفاع) .

والشكل العام لخلية ويستون كما هو موضح في الشكل (18) وهـي علـي شـكل (H) مصنوعة من انبوبة زجاجية تحتوي في كـل ذراع واحـد مـن الاقطـاب مملـوءه خلالـه بالاليكـتروليت . متصـل بمعـــدن نشط مصنوع مــن سـلك بلاتيـني ومتصـل بقاع الذراع . والقطب السالب يتكون مـن مملغـم الكـادميوم ، المحتـــوي 12.5٪ كـادميون بـالوزن ، والقطـب الموجـب يتكون من زئبق بعجينة من كبريتات الزئبقوز والزئبق . وفوق كلا القطبـين يغطـي (يـرش) ببعض بلورات من كبريتات الكادميوم 8 ماء .



شكل (١٨) : خلية ويستون القياسية

وتملأ الخلية بمحلول مشبع مـن كبريـات الكـادميوم وتقفـل الخليـة بسـداده وتلحـم بالشمع والغرض من رش بللوات من كبريتات الكادميون 8 مـاء لحفـظ ثـابت التشـبع مـع درجة الحرارة والخلية كالاتي :

12.5% Cd / Hg | 3 $CdSO_4 8H_2O_{(s)}$ | saturated solution of $CdSO_4$ | Hg_2SO_4 / Hg

The emg of this cell is 1.0183 volt at 25°C

العلاقة بين الشغل الكهربي والطاقة الحرة
Relation between electrical work and free energy

علاقة الديناميكا الحرارية الآتية

$$-\ \Delta G = W_{max} - P\Delta V$$

تبين النقص في الطاقة الحرة ($-\Delta G$) للنظام حيث انها تسـاوي أقصـى شـغل يمكـن عمله بواسطة النظام (لو اجري هذا النظام إنعكاسيا)مطروحا مـن الشـغل (حـاصل ضـرب التغيير في الحجم في الضغط) .

فعند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة نحصل علي :

$$-\ \Delta G = W_{max}$$

وبذلك فان الانخفاض في الطاقـة الحـرة مساويا لكميـة اقصـي شـغل مبـذول أجـرى بواسطة العملية لايشتمل (الضغط × الحجم = الشغل ($P\Delta V$) . وكمية الشغل يعتمد علـي الطريق الذي يسلكه النظام والذي يجب عمله عكسيا .

تفاعل الخلية يمكن ان يوضح بالمعادلة الاتية :

$$Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2$$

فإنه من الممكن اجراء هذا التفاعل عكسيا بوضع بطاريـة حيـث يكـون قطـب الزنـك مغموس في محلول يحتوي على ايونات الزنك وقطب الايدروجين يغمس في محلول يحتوي علي ايون الايدروجين . وكلا المحلولـين متصلـين ببعضـهما بواسـطة لـوح مسـامي . هـذه البطارية يمكن ان تشغل موتور (ماكينة) أو تعمل شغل يمكن قياسه .

الشغل الكهربي الحادث بواسطة التفاعل في الخلية يمكن حسابه بقياس (I) الفولت بواسطة بوتتشوميتر (مقياس للجهد) تحت ظروف خاصة عمليا عند عـدم مـرور تيـار (ii) كمية الكهرباء . فلو ان الخلية تنتج قوة دافعة كهربيـة (emf) = E ومـزودة بكميـة مـن الكهرباء Q ∴ شغل الكهرباء المقيس يكون ـ . وكل مكافئ تفاعل (Q) يكـون مكـافئ او

مساوي لفاراداي (F) . ولهذا n مكافئ يجب ان يساوي nF أي Q = nF . ولهـذا عنـد ثبوت الضغط ودرجة الحرارة يكون حاصل الشغل الكهربي المعطي من أي تفاعل خلية هو nFE . هذا الشغل الكهربي لا يشتمل علي ($P\Delta V$) – الضغط – الشـغل الحجـم) وتكـون وحدات الطاقة (جول / مول). زيادة علي ذلك ، عندما يكون الشغل الكـهربي اقصـي مـا يمكن ، والخلية تعمل بصورة عكسية ، فيكون النقص في الطاقة الحرة ($-\Delta G$) يجـب ان يساوي الشغل الكهربي المبذول ولهذا نحصل علي :

$$-\Delta G = nFE \qquad \textbf{-28}$$

والمعادلة (28) تكون مهمة جدا لحساب التغير في الطاقة الحرة في التفاعل الكيميائي ببساطة بقياس جهد الخلية عند استمرار التفاعل في الخلية عند أي لحظة .

والجدول (7) يعطي العلاقة بين العلاقات للقـوة الدافعـة الكهربيـة emf والتغـير في الطاقة الحرة ΔG .

Table (7): Relation between signs of emf and ΔG

Reaction typs	ΔG	Emf
1. Spontaneous (the reaction proceeds in the forward direction)	-	+
2. Non spontaneous (the reaction accurs in the reverse direction)	+	-
3. Epuilibrium.	0	0

مثال : احسب التغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل الحادث في خلية دانيال

Zn | Zn2+ (a = 1) Cu2+ a = 1 | Cu

حيث emf للخلية تساوي (1.107 Volts)

At left electrode $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$

At right electrode $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$

At full cell reaction $Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$

في هذا التفاعل اثنين الكترون سينتقلان من القطب الشمال الي القطـب اليمـين ولهـذا n = 2 وحيث F = 96500 C, E = 1.017 Vs استبدل او بالتعويض في المعادلة الاتية :

$$\Delta G° = -n FE° / 10^3 = -\frac{2(96500)(1.017)}{10^3} = -213.65 \text{ kJ.}$$

والسالب فى القيمة يدل على استمرار العملية (بتلقائية) في الاتجاه الامامي .

القوة الدافعة الكهربائية للقطب الأنعكاسي EMF of Reversible electrode

يعتمد الجهد في الخلية علي التركيز او مباشرة علـي النشـاطية للكواشـف المتغـيرة ، والتغير فيها يمكن حسابه من معرفة العلاقة بين الطاقة الحرة والنشاطية .

فنأخذ التفاعل الكهربي للخلية حيث ان التفاعل الحادث هو :

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

حيث ان (A, B, C and D) الكواشف ويمكن اختلاف تركيزها . يمكـن ان تكـون غازات او جزيئات في المحلول . ويكون التغير في الطاقة الحرة بعلاقة النشاطية هي :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2.303\ RT \log \frac{(a_C)^c \times (a_D)^d}{(a_A)^a \times (a_B)^b} \qquad -29$$

حيث (ΔG°) الفرق في الطاقة الحـرة للمـواد الناتجـة والمتفاعلـة عندمـا تكـون كـل الكواشف في الحالة القياسية ، بمعنى أن نأخذ النشاطية مساوية للوحدة . بينما = ΔG° $- nFE^\circ$, $\Delta G = - nFE$ وبالتعويض في المعادلة (28) نحصل علي :

$$nFE = - nFE^\circ + 2.303 \log (a_C)^c (a_D)^d / (a_A)^a (a_B)^b \qquad -30$$

$$E = E^\circ + 2.303 \left(\frac{RT}{nF}\right) \log \{K\} \text{ (at } 25^\circ \text{ C)} \qquad -31$$

$$\text{Or} \quad E = E^\circ - \frac{005919}{2} \log [K] \text{ at } 25^\circ \text{ C} \qquad -32$$

حيث (n) عدد الالكترونات المتنقلة خلال التفـاعل ، K – ثـابت الاتـزان للتفـاعل والمعادلتين (31,32) ، هما معادلتان لأشكال مختلفة لمعادلة (نيرنست للخلايا) (Nernst equation) ومعادلة نيرنست تربط القوة الدافعة الكهربية للقيمـة القياسـية E° ونشـاطية الكواشف التي يعتمد عليها تفاعل الخلية ، وعندما تكون النشاطية للمواد المتفاعلة والمـواد الناتجة مساوية للوحدة فإن $E = E^\circ$. وعند حالة الإتزان . عند ثبوت الحرارة فإن $\Delta G = 0$. بالتعويض في المعادلة (30) نحصل علي :

$$\Delta G^\circ = - 2.303\ RT \log [K] \qquad -33$$

$$\text{Since } \Delta G^\circ = - n FE^\circ \qquad -34$$

$$- nFE^\circ = - 2.303\ RT \log [K] \qquad -35$$

$$\text{or} \quad + E^\circ = + 2.303\ RT \frac{RT}{nF} \log [K] \qquad -36$$

وجملة يمكن حساب ثابت الاتـزان عندمـا تكـون المـواد المتفاعلـة والمـواد الناتجـة في الحالة القياسية وعند الاستبدال في المعادلة (36) .

اعتبر ثانيا خلية دانيال للتفاعل

$$Zn \mid Zn^{2+} \parallel Cu^{2+} \mid Cu$$

حيث التفاعل يكون في هذه الصورة

$$Zn + Cu^{++} \rightleftharpoons Zn^{++} + Cu$$

وتكون emf لهذه الخلية بهذا الشكل

$$E = E° - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Cu} \times a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn} \times a_{Cu^{2+}}}$$

حيث التغير في عدد الالكترونات = اثنين . ومن المعلوم ان نشاطية أو فعالية كل مـن Zn و Cu تؤخذ بالوحدة ولهذا

$$E = E° - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \qquad -37$$

ويمكن إعادة توزيعها علي الشكل

$$E = E_1 - E_2 = E_1^o - E_2^o = \frac{RT}{nF} (\ln a_{Zn^{++}} - \ln a_{Cu^{++}})$$

$$= (E_1^o - \frac{RT}{nF} \ln a_{Zn^{++}}) - (E_2^o - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cu^{++}})$$

$$\text{and} \qquad E_1 = E_1^o \frac{RT}{nF} \ln a_{Zn^{++}},\ E_2 = E_2^o - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cu^{++}}$$

حيث كلا من E_1, E_2 تبين جهد الأكســـــدة لكل من الزنك والنحاس علي التوالي، $E_1^o - E_2^o$ جهد القطـب القياسـي وعلـي الاخـص : جـهد الاكسـدة لنـوع واحـد لقطـب انعكاسي ممثل بالشكل M/M^+ وتكتب المعادلة له :

$$E = E° - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^+}}{a_M} \qquad -38$$

وحيث $a_m = 1$

$$\therefore \quad E = E° - 2.303 \frac{RT}{nF} \log a_{M^+}$$

وبمعلومية النشاطية (الفعالية) M^+ وجـهد القطـب القياسـي اذا مـن الممكـن حسـاب جهد القطب الانعكاسي .

مثال : أحسب (emf) للخلية الآتية :

Ag | AgCl(s) Cl^- (a = 0.05) || Fe^{+3} (a = 0.1) Fe^{2+} (a = 0.02 | Pt

عند 25°م تفاعل أقطاب التفاعل مع جهد القطب القياسي يكون :

Left oxidation $\quad Ag + Cl^- \longrightarrow AgCl + e^- \; ; E^\circ = -0.222$ V

Right reduction $\quad Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}; \quad E^\circ = +0.771$ V

من التفاعل نجد أن التغير في عدد الانتقال واحد فقـط n = 1 والقيمـة $\frac{2.303RT}{F}$

عند 20 °م تصبح 0.05915 .

$$E_L = E^\circ_L - \frac{2.303RT}{F} \log \frac{1}{a_{Cl^-}}$$

$$= -0.222 - 0.05915 \log \frac{1}{0.05}$$

$$= -0.299 \text{ Volts (oxidation potential)}$$

$$E_R = E^\circ_R - \frac{2.303RT}{F} \log \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}}$$

$$= -0.771 - 0.05915 \log \frac{0.02}{0.1}$$

$$= -0.812 \text{ (reduction potential)}$$

$$E_{cell} = E_{ox} + E_{red} = -0.299 + 0.812$$

$$= +0.513 \text{ V}$$

مثال : في خلية دانيال

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zu^{2+} + Cu_{(s)}$$

احسب ثابت الاتزان إذا علم أن n = 2 عند 25°م .

لحساب ثابت الاتزان نأخذ المعادلة الآتية :

$$E^\circ = \frac{2.303RT}{F} \log K$$

وثابت الاتزان هو

$$K = \frac{a_{Zn} \times a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu} \times a_{Zn^{2+}}}$$

وبمعلومية أن $Zn = 1, Cu = 1$ فعاليتها مساوية للوحدة فإن :

$$K = \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \quad , \quad E° = 1.10\ V$$

$$\therefore K = \frac{0.05915}{2} \log K$$

$$K = 1.7 \times 10^{37}$$

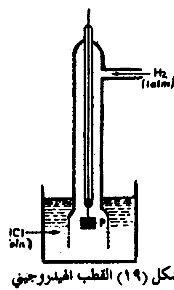
تدل القيمة العالية لثابت الاتزان ، عندما يوضع الزنك في محلول يحتوي علي أيـون نحاس فإن الأخير يستبدل ليصبح معدن حتي تصبح قيمـة أيونـات النحـاس تكـاد تكـون منعدمة . :

قياس جهد القطب Measurement of electrode

جهد القطب يمكن قياسه بشرطة وضعه مع قطب آخر قياسي حيث يكـون لـه قيمـة معلومة الجهد ويحسب الجهد الكلي للخلية وبمعلومية الآخر تحسب قيمـة القطـب المـراد تعيينه . ويوجد نوعان من الأقطاب القياسية .

أولهما : القطب الهيدروجيني القياسي Standard Hydrogen Electrode

كما هو واضح من الشكل (19) يحتوي علي قطعة من البلاتين (أ) مغطاة بالبلاتين الأسود لتمتص غاز الأيدروجين . وعملية التغطية تصنـع بطريقة التغطية الكهربية Electroplating من محلول يحتوي علـي كلوريـد البلاتـين وحقيقـة يسـمي بـالقطب البلاتيني وسـلك البلاتـين يعلـق بـالقطب ويلحـم ويقفـل عليه بأنبوبة زجاجية ويؤخذ طرف آخر ليتصل بالخليـة والقطب البلاتيني يحاط بأنبوبة خارجية حيث تستخدم لدخول غاز الهيدروجـين علمـا بـأن الأنبوبـة الخارجيـة مغموسة في محلـول يـد كـل مخفـف . غـاز الأيدروجـين النقي يضغط باستمرار تحت واحـد ضغـط جـو جـزء مـن



شكل (١٩) القطب الهيدروجيني

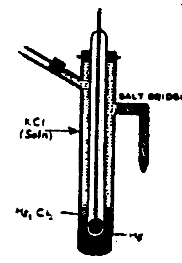
الغاز يمتص بواسطة القطب البلاتيني والجزء الأخر من أيون الايدروجين يمتص بـالمحلول حتي الوصول الي حالة الاتزان بين الغاز الممتص علي سطح القطـب وأيـون الأيدروجـين في المحلول . حيث ان معدن البلاتين يعمل كمعدن خامل لا يدخل في التفاعل

$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$$

والجهد للقطب الهيدروجيني القياسي يساوي صفر وهذا القطـب لا يسـتخدم كعـامل مؤكسد مثل أيون الحديد الثلاثي يمكن اختزاله بواسطة الأيدروجين في وجود البلاتين .

النوع الثانى قطب الكالوميل Calomel Electrode

هذا عبارة عن نصف خلية ويتكون من أنبوبة زجاجية تحتوي علي سطح من الزئبـق في قاع الأنبوبة مع عجينـة مـن الزئبـق Hg وكلوريـد الزئبقـوز $HgCl_2$ (Calomel) كـالوميل فـوق سـطح الزئبق شكل (20) فوق العجـــينة محلـول مشـبع مـن كلوريد البوتاسيوم مع كلوريـد الزئبقـوز لعمـل إتصـال الكهرباء يوجد ذراع به ملح كلوريد البوتاسيوم معجون مع آجار – آجار ليوضع في أي محلول يحتـوي علـي القطب الكـالوميل المتصـل بسـلك مـن بلاتـين ملحـوم بالأنبوبة في مركزهـا . وجـهد القطـب الكـالوميل مـع اسـتخدام القطـب الأيدروجيـني كمرجـع كمـا هـو في الجدول (8) .



شكل (٢٠) قطب كالوميل

Table (8): Oxid – red . potential of calomel electrodes

Calomel electrode		Oxidation potential		Reduction potential	
Sat:	KCl	- 0.2415	Volt	+ 0.2415	Volt
N:	KCl	- 0.2812	Volt	+ 0.2812	Volt
0.1N	KCl	- 0.333	Volt	+ 0.3335	Volt

ولايجاد جهد القطب "A" يزدوج مع قطب آخر قياس ومن معرفة الجـهد الكلي . يحسب جهد القطب القياسي ثم يطرح من المجموع الكلي لجهد الخلية .

$$E_{cell} = E_{calomel} + E_A \quad -39$$

تطبيقات جهد القطب — Application of electrode potential

1 – ايجاد تكافؤ الأيون — 1. Determination of valency of ion

جهد الاكسدة لقطب الكاتيوني في محلول ذو فعالية أيونية (X) يعطي بهذه العلاقة

$$E_1 = E^o_M - \frac{RT}{nF} \ln X$$

ولو أن المحلول خفف مؤديا لنقص فعالية الكاتيونات للعشر من القيمة الأولي أي ($\frac{1}{10}X$) فإن المعادلة تصبح

$$E_2 = E^o_M - \frac{RT}{nF} \ln 0.1\,X$$

∴ الفرق بين التغير في الجهد

$$E_2 = E_1 - \frac{RT}{nF} (\ln 0.1\,X - \ln X)$$

$$= \frac{RT}{nF} \ln 10 = 2.303\,\frac{RT}{nF}$$

$$= \frac{0.05915}{nV} \text{ at } 25°C$$

من الملاحظ ان كل $\frac{1}{10}$ نقص في النشاطية الأيونية (الفعالية أو النقص في التركيز تنتج الكاتيونات في جهد الأكسدة لتصبح اكثر موجبية بالمقدار $\frac{0.05915}{n}$ فولت حيث (n) هي التكافؤ للأيون . وبالنسبة للأيونات ثنائية التكافؤ فإن $n = 2$. وبالتالي تصبح القيمة $\frac{0.05915}{2} = 0.02957$

2 – تقدير التركيز الايوني — 2. Determination of ionic concentration

لو حسبنا أو قيس الجهد لقطب في محلول يحتوي علي أيونات غير معلوم التركيز فإن التركيز يمكن تقديره . هذه الطريقة يمكن استخدامها لحساب تركيزات صغيرة جدا .

نفرض لايجاد تركيز أيون الفضة في محلول مشبع من كلوريد الفضة في 0.1 ع من كلوريد البوتاسيوم . بواسطة قياس القوة الدافعة الكهربية للخلية الاتية :

$$Ag \ / \ AgCl_{(s)} \ / \ 0.1N\,KCl \ / \ Hg_2Cl_{2(s)} \ / \ Hg$$

حيث أن القوة الدافعة الكهربية للخلية عند 25°م هي 0.0455 فولت . وجهد الاختزال لقطب الكالوميل تكون 0.334 فولت . وجهد التأكسد للقطب Ag/Ag^+ يعطي بهذه المعادلة .

$$E_{Ag/Ag^+} = E_{cell} - E_{calomel}$$
$$= 0.0455 - 0.334 = -0.289 \text{ Volt}$$

بينما E°_{Ag/Ag^+} عند 25°م . هي – 0.799 فولت . جهد الاكسدة لقطب Ag/Ag^+ في علاقة التركيز الأيوني (الفعالية) – النشاطية يعطي بهذه العلاقة

$$E_{Ag/Ag^+} = E^\circ_{Ag/Ag^+} - \frac{0.05915}{2} \log a_{Ag^+} / a_{Ag}$$

وحيث أن $n = 1$ و (a_{Ag})مساوي للوحدة – النشاطية

$$-0.289 = -0.799 - 0.5915 \log a_{Ag^+}$$

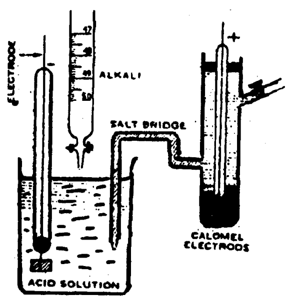
or $\quad a_{Ag^+} = 2.44 \times 10^{-9}$

في المحاليل المخففة جدا ، فإن النشاطية تكون هي نفس التركيز .

3 – المعايرة البوتنشوميترية — 3 –Potentiometric Titration

قياسات فرق الجهد لبعض الأقطاب تكون مناسبة ووسيلة صحيحة لايجاد نقطة النهاية للمعايرة وتسمي المعايرة البوتنشوميتيرية او المعايرة الكهروميترية .

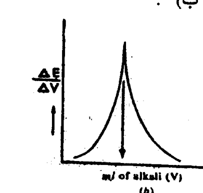
أ – معايرة حمض + قاعدة : هذه الطريقة تكاد تشبه الطريقة التي ذكرت سابقا في المعايرة بواسطة التوصيل . والجهاز المستخدم في هذه الطريقة كما هو موضح بالشكل (21) . أيضا يستخدم سحاحة بها هيدروكسيد الصوديوم وكأس به حمض الأيدروكلوريك كعينة وقطب كالوميل وقطب بلاتيني



شكل (21)

وعند الوصول الي نقطة النهاية والوصول الي ثبات قيم القوة الدافعة

الكهربية وبرسم العلاقة القوة الدافعة الكهربية وبين كمية هيدروكسـيد الصوديـوم المضافـة كما في الشكل (22 أ ، ب) .



شكل (22 أ – ب) منحنيات التعادل

الأس الأيدروجينى والأسى الهيروكسيلى pH and pOH

يتحرر الماء النقي الي أيون الهيدروجين وأيون الهيدروكسيل طبقا للمعادلة

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

وثابت الاتزان لهذا التفاعل

$$K = \frac{C_{H^+} \times C_{OH^-}}{C_{H_2O}} \qquad -40$$

حيث C_{H^+}, C_{OH^-}, C_{H_2O} عبارة عن تركيزات ايونات الهيدروجين والهيدروكسـيل والماء على التوالي مول لكل لتر .

بينما H_2O تكون موجودة بكثرة ويظل ثابت في المحلول والمعادلة (40) تختزل الي

$$K` = C_{H^+} \times C_{OH^-} \qquad -41$$

$$\text{Or} \quad K_w = C_{H^+} \times C_{OH^-} \qquad -42$$

حيث K_w تعرف بالحـاصل الايونـي للمـاء ، قيمـة الحـاصل الايونـي عنـد °25م . والتي قيست بواسطة قياسات الاتصالية لتكون 10^{-14}.

$$\text{Or} \quad K_w = C_{H^+} \times C_{OH^-} = 10^{-14}$$

فمن الملاحظ أيضا في أي محلول مائي يكون ناتج التركيزين يظل ثابت عند 25° م . مثل القيمة المعطاه في المعادلة (43) حيث الماء كما هو واضح ومتعادل في سلوكه . بمعنى يعطي ويتفكك الي عدد متساوي من ايون الهيدروجين وايون الهيدروكسيل أي أن :

$$(C_{H^+})^2 = (C_{OH^-})^2 = 10^{-14} \qquad -44$$

$$\text{Thus } C_{H^+} = 10^{-7}$$

اعتبر محلول مائي يحتوي 1 مول يد كل . تركيز ايون الهيدروجين يكون 1 مول يد كل لتر وطبقا للمعادلة (43) تركيز أيون الهيدروكسيل سيكون 10^{-14} مول لكل لتر . وبالمثل في هيدروكسيد الصوديوم تركيز ايون الهيروكسيل يكون واحد مول لكل لتر وبالتالي تركيز ايون الهيدروجين يجب ان يكون 10^{-14} مول لكل لتر .

اقترح سورينسن (1909) طريقة مناسبة للتعبير عن تركيز ايون الهيدروجين في الشكل (pH) والتي تمثل اختصار قوة الهيدروجين (Power of hydrogen) . (pH) – للمحلول يعرف بمقلوب اللوغاريتم لتركيز ايون الأيدروجين .

ويمكن ان نعبر عنها رياضيا .

$$pH = \frac{1}{\log C_{H^+}} = -\log H^+ \qquad -45$$

باخذ لوغاريتم المعادلة (44) وتغير العلامات خلالها . نري أن

$$\text{Log } C_{H^+} - \log C_{H^+} = -14$$

$$\text{Or} \quad pH + pOH = 14 \qquad -46$$

نحن نري من الجدول (9) أن أقل pH يبين حالة محلول الحمض (تركيز عال في أيون الهيدروجين) ، بينما pH تكون عالية تبين محلول القاعدي (تركيز أقل في ايون الهيدروجين). والمدي pH يقع بين صفر حتي 14 .

ويمكن كتابة المعادلة (45) بهذه الصورة بالاستبدال بالنشاطية بدلا من التركيز

$$pH = -\log a_{H^+}$$

Table (9) Conc, of H^+ and OH^-, corresponding pHand POH

CH+	COH-	PH	POH	
10^{0}	10^{-14}	0	14	
10^{-1}	10^{-13}	1	13	Strongly acidic
10^{-2}	10^{-12}	2	12	
10^{-3}	10^{-11}	3	11	
10^{-4}	10^{-10}	4	10	Weakly acidic
10^{-5}	10^{-9}	5	9	
10^{-6}	10^{-8}	6	8	
10^{-7}	10^{-7}	7	7	Neutral
10^{-8}	10^{-6}	8	6	
10^{-9}	10^{-5}	9	5	
10^{-1}	10^{-4}	10	4	Weakly basic
10^{-1}	10^{-3}	11	3	
10^{-1}	10^{-2}	12	2	
10^{-1}	10^{-1}	13	1	Strongly basic
10^{-1}	10^{0}	14	0	

هذه الامثلة الآتية تشرح استخدامات pOH, pH

مثال : إحسب (pH) لمحلول 0.01 ع من يد كل .

تركيز أيون الهيدروجين في ع تساوي 10^{-2}جرام أيون/لتر .

$\therefore\ pH = -\log C_{H^+} = -\log 10^{-2} = 2$

مثال : إحسب (pH) لمحلول 5×10^{-3} من يدن أ$_3$.

الحل

$$pH = -\log(5.0 \times 10^{-3}) = -(\log 5.0 + \log 10^{-3})$$
$$= -(0.7 - 3.0) = 2.30$$

مثال : إحسب (pH) لتركيز 1×10^{-4}مول من هيدروكسيد الصوديوم

$pOH = -\log C_{OH^-}$

$pOH = -\log 10^{-4} = 4$

Now, make use of the following relation

$pH + POH = 14$

$pH = 14 - 4 = 10$

مثال : إحسب C_{H^+}, C_{OH^-} لمحلول pH له يساوي 8.752

الحل

$-\log C_{H^+} = pH = 8.752$

$= -\log C_{H^+} = -8.752 = 9.248$

$C_{H^+} = 1.77 \times 10^{-9}$ g /litre

Now $C_{H^+} \times C_{OH^-} = 10^{-14}$

$1.77 \times 10^{-9} \times C_{OH^-} = 10^{-14}$

$C_{OH^-} = 0.5649 \times 10^{-5}$ g ions per litre

مثال : إحسب pH لمحلول من حمض الخليك تركيزه 0.25 مولار حيث انه يتفكك بنسبة ٪15.

$C_{H^+} = 1.5\%$ of 0.25 mole par clitre

$= \frac{1.5 \times 0.25}{100} = 3.75 \times 10^{-3}$ mole / litre

$pH = -\log 3.75 \times 10^{-3}$

$= (-3.0 + 0.58) = 2.42$

المحاليل المنظمة **Buffer solutions**

من شرحنا السابق فسرنا أن الماء النقي له (pH) مساوية 7 . ولكن الماء النقي لا يظل ثابت قيمة (pH) لمدة طويلة لسبب وهو ذوبان غاز ثاني اكسيد الكربون في الماء لذلك يعطي الي حد ما محلول حمضي ضعيف او اذابة السليكات في الماء من الزجاج . وأي من هذه الاشكال فإنها تؤدي الي شوائب في الماء

من الملاحظ ان المحلول المحتوي علي حمض ضعيف وملحه او أحـد أملاحـه مثـل حمض الخليك وخلات الصوديوم ، وهيدروكسيد الأمونيوم ، كلوريد الأمونيوم لـه المقـدرة لمقاومة تغير pH عندما يوضع بعض من حمض او قاعدة الية مثل هذا المحلـول المكتسـب لصفات مقاومة تغير في قيمة الأس الايدروجيـني يسـمى بـالمحلول المنظـم . (مخلـوط مـن حمض ضعيف واحد أملاحه قوي التأين) .

في هذا المخلوط . حمض الضعيف يتأين لينتج أيون هيدروجين ، أيون الأنيون .

$$HA \rightleftharpoons H^{+} + A^{-}$$

عند درجة حرارة معلومة الإتزان الماكثة بـين كـل مـن الجزيئـات المتأينـة لحمـض الخليك (HA) وتركيز أيـون الهيدروجـين H^{+} . وبمعنـى آخـر فـإن ثـابت التـأين يمكـن إيجاده بهذه العلاقة

$$K_{\alpha} = \frac{C_{H^{+}} \times C_{A^{-}}}{C_{HA}} \qquad -47$$

عند إضافة أيون الأيدروجين الي المحلول في شكل حامضي فإن الإتزان سوف يتغير . ويعود أيون الأيدروجين ويرتبط بأنيون الملح لنحصل علي حمض غير متأين كما في المعادلة الآتية :

$$H^{+} + A^{-} \rightleftharpoons HA$$

وبالتالي (pH) وتعكس قيمة ليس بعيدة عـن القيمـة الأولي للمحلـول . وعنـد إضافـة قاعدة الي هذا المخلوط فالزيادة من أيـون الهيدروكسـيل تزيـح أيـون الهيدروجـين وثـابت التأين للحمض يتغير مرة أخرى .

والمعادلة (47) يمكن إعادة كتابتها الي

$$C_{H^{+}} = K_{\alpha} \frac{[HA]}{[A^{-}]}$$

حيث [AH] تبين تركيز الحمض مول/لتر بينما $[A^{-}]$ تشير الي تركيز الملح مول/لتر

$$\therefore C_{H^{+}} = K_{\alpha} \frac{[Acid]}{[Salt]}$$

بأخذ لوغاريتم المعادلة السابقة

$$-\log C_{H^{+}} = -\log K_{\alpha} - \log \frac{[Acid]}{[Salt]}$$

$$pH = pK_\alpha + \log \frac{[Acid]}{[Salt]} \qquad -48$$

حيث PK_α تسمي لوغاريتم التفكك للحمض . هذه المعادلة تعرف بمعادلة هيندرسون (Henderson equaiton) . فلو أن تركيز الملح والحمض متساويين إذا :

$$pH = pK_\alpha \qquad -49$$

فمن الملاحظ من معادلة هيدرسون أن الأس الأيدروجيني pH لمحلول يحتوي علي حمض وملحه يمكن إيجاد بواسطة لوغاريتم النسبة $\frac{[Acid]}{[Salt]}$ ، بينما pK_α للحمض ثابت ، بأخذ المعادلة السابقة فإنه من المكن حساب قيمة pH لمحلول منظم معلوم التركيز . (مع الأخذ في الاعتبار) pK_α معلوم القيمة .

وعلى العموم نتوقع أن المحلول الذي بين المدي 10 ، 0.1 ع (بمعني 10 أجزاء من الملح الي واحد جزء من الحمض) بنفس الطريقة (10 اجزاء من الحمض الي واحد جزء من القاعدة) . فمن العلاقة (49) نجد أن قيمة pH لهذه المحاليل سوف تكون خلال المد $pH = pK_\alpha +1$ الي $pH = PK_\alpha -1$. كما هو مبرهن في الجدول (10) . حيث يمكن تحضير محلول منظم المكون من حمض الخليك واحد أملاحه مثل خلات الصوديوم فإن قيمة pH تقع في المدي 3.74 الي 5.74 .

Table (10) Effect of addition of a strong base on the pH of the buffer solution. (Acetic acid and sodium acetate system)

Salt Mole/litre	Acid Mole/litre	Salt / Acid	PH (inital)	PH, after add. Of 0.1 mole base	Differerce
0.1	0.9	0.11	3.78	4.14	0.36
0.2	0.8	0.25	4.14	4.38	0.24
0.3	0.7	0.43	4.38	4.57	0.19
0.4	0.6	0.67	4.57	4.74	0.17
0.5	0.5	1.0	4.75	4.91	0.16
0.6	0.4	1.50	4.91	5.10	0.19
0.7	0.3	2.33	5.10	5.34	0.24
0.8	0.2	4.00	5.34	5.69	0.35

تحضير المحلول المنظم

لتحضير محلول منظم معلوم الأسي الأيدروجيني . فإنه من الضروري معرفة ثابت التأين للحمض (pK_α) لإختيار pH . مثال : لتحضير محلول منظم $pH = 6.9$ عند درجة $25°$م . فإنه يجب معرفة (pK_α) للمركب NaH_2PO_4 . فوسفات الصوديوم الهيدروجينية حيث أنه ضعيف الحمضية وتكون 7.21 عند $25°$م بالمقارنة مع ملحه $NaHPO_4$. فوسفات ثنائي الصوديوم الهيدروجينية . فبالاضافة بينهما لتعطي pH مساوية 6.9 يجب إيجادها من معادلة هيندرسون .

$$6.9 = 7.21 + \log \frac{Na_2HPO_4}{NaH_2PO_4}$$

$$\log \frac{Na_2HPO_4}{NaH_2PO_4} = -0.31 = \grave{1}.69$$

ولهذا فإن
$$\frac{Na_2HPO_4}{NaH_2PO_4} = 0.49$$

إذا المخلوط يجب ان يحتوي على 0.49 مول من ثنائي الصوديوم الي 1 مول من أحادي الصوديوم لتعطي $pH = 6.9$.

مثال : أحسب نسبة خلات الصوديوم الي حمض الخليك الذي يجب خلطه ليعطي أس أيدروجيني $pH = 5$ علما بأن pK_α للحمض هي 4.74 .

من معادلة هيندرسون

$$5 = 4.74 + \log \frac{CH_3COONa}{CH_3COOH}$$

$$\therefore = 1.82$$

جدول رقم (١١) يبين بعض مركبات عند خلطها تعطي محاليل لها أس أيدروجيني وهي :

Constituents	pH
Glycine + glycine HCl	1.0 – 3.7
Phthalic acid + K – acid phthalate	2.2 – 3.8
Acetic acid + Na acetate	3.7 – 5.6
Na_2 – citrate + Na_3 – citrate	5.0 – 6.3
Na – phosphate + Na_2 Phosphate	5.8 – 8.0
Boric acid + borax	6.8 – 9.2
Borax + NaOH	9.2 – 11.0
Na_2 phosphate + Na_3 phosphate	11.0 – 12.0

الادلة (حمض – قاعدة) Acid – base indicators

بعض المواد العضوية لها صفة التغير في لونها تبعا لتركيز أيون الهيدروجين أو الفعالية في المحلول . مثال : الفينول فيثالين عبارة عن مادة عديمة اللون في المحلول المائي المحتوي علي تركيز اكبر من 10^{-9} لأيون الأيدورجين او أن الأس الأيدروجين أقل من 0.9 وهذا يعني أن لو تركيز أيون الأيدروين أقل من 10^{-9} فإن لون الفينول فيثالين يكون لونه أحمر وردي (Pink colour) – مثل هذه المادة تسمي دليل – الحمض – القاعدة .

نظريات الأدلة Theories of Indicators

يوجد نظريتان يمكن وضعهما مستقبلا لشرح تغير اللون للدليل . الدراسة نأخذ اثنين فقط من الأدلة الهامة (للحمض – القاعدة) وهما الفينول فيثالين ، الميثيل البرتقالي .

1 – **نظرية أوستفالد (Ostwald's theory)** تبعا لهذه النظرية نفترض الأدلة كحمض ضعيف وقاعدة ضعيفة ويتغير لونها تبعا لوجود أيونات ملونة ينتجه الدليل عندما يتفكك في المحلول تحت تأثير حمض أو قاعدة قوية .

نفترض أن الدليل حمض ضعيف مثل الفينول فيثالين (HPh) حيث يتفكك في المحلول المائي تبعا لهذه المعادلة .

$$\underset{\text{Colourless}}{PHh} \rightleftharpoons \underset{\text{pink}}{H^{+} + Ph^{-}}$$

يمكن كتابتها علي الشكل العام

$$Hln \rightleftharpoons H^{+} + ln^{-}$$

حيث (Iln^{-}) تمثل مجموعة مركب متراكب عضوية مجموعة ln^{-} لهذا الدليل تكون لونها أحمر وردي في المحلول .

وأما المركب الغير متأين لا لون له . وبإضافة تركيز أيون الأيدروجين الى المحلول فإنه يزيد المحلول الي عديم اللون تبعا لقانون فعل الكتلة . (أي تزحزح ثابت الإتزان ناحية اليسار) وطبقا لمبدأ لوشاتيلية . وبتطبيق قانون فعل الكتلة على هذا الاتزان لتعطي التعبير لثابت التفكك للحمض .

$$K_{In} = \frac{C_{H^+} \times C_{In^-}}{C_{HIn}} \qquad -50$$

حيث K_{In} يعرف بثابت التأين للأدلة .

وبإضافة قاعدة (OH) يؤدي الي تقليل أيون تركيز الأيدروجين ، مما يؤدي الي زيادة في عملية التفكك . ولهذا فإن أيون (– In) يعطي أحمر وردي في المحلول

وتبعا لأوستفالد . ونفترض الميثيل البرتقالي قاعدة ضعيفة مبينا للشكل (MeOH) أو (In OH) وتتفكك في المحلول الي :

$$\underset{\text{Yellow}}{InOH} \rightleftharpoons \underset{\text{red}}{In^+} + OH^-$$

كما هو مبين من المعادلة أن لون الميثيل البرتقالي اصفر اللون (غير متأين) بينما لون الكاتيون احمر اللون . وبإضافة حمض قوي عملية التفكك ناحية اليمين ليرتبط أيون الأيدروجين بمجموعة أيون الهيدروكسيل ليتكون الماء المتأين . ولهذا فان اللون يصبح احمر الوسط . وبإضافة قاعدة OH^- . فإنها تزيد من زحزحة التفاعل ناحية اليسار ويصبح لون الوسط أصفر .

وهذه النظرية أيضا تشرح لماذا الفينول فيثالين غير مناسب استخدامه كدليل في معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة . أولا:القاعدة كما هو مبين ضعيفة وحيث لا تعطي OH^- في المحلول بكثرة أن أيون الهيدروجين (H^+) للفينول فيثالين يتحد معه .

$$HPh \rightleftharpoons H^+ + Ph^- \qquad (i$$

$$NH_4OH \rightleftharpoons OH^- + NH_4^+ \qquad (ii$$

$$\downarrow H_2O.\ NH_4PH$$

الاتزان (I) ليست متأينة . ولذلك فهي ليست متزنة بالقدر الكافي.

ثانيا : الملح NH_4Ph الناتج من اتحاد PH^-, NH_4^+ تعطي تحلل علي هذا النحو $NH_4^+ + Ph^- + H_2O \rightleftharpoons + NH_4OH + HPh$ ، ولهذا السبب فإن اللون الأحمر الوردي لا يظهر في المحلول لغاية اضافة كمية زائدة من هيدروكسيد الأمونيوم .

وبنفس السبب الميثيل البرتقالي غير مناسب يستعمل كدليل لمعايرة قـاعدة قوية مـع حمض ضعيف . والاتزان هو

$$MeOH \rightleftharpoons Me^+ + OH^- \quad \text{(iii}$$

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \quad \text{(iv}$$

$$\downarrow CH_3COOMe + H_2O$$

حمض الخليك ضعيف التأين لايعطي (H^+) بكثرة ليزحزح ثابت الاتزان (iii) والملح CH_3OOMe المتكون ، خلال التأين القوي أيضا لا يعطي أيون Me^+ – الاحمـر بـالقدر الكافي لأن التحلل .

$$CH_3COO^- + Me^+ + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + MeOH$$

النظرية الكيميائية او نظرية هانتزش The chemical or Hantzsch theory

رأي هانتزش ان نظرية أوستفالد وضعت علي تفكك الدليل ليست بالقدر الكافي لشرح تغير لون الدليل لان بعض الألوان تتغير مع الزمن ، ولو أن تغير اللون يرجـع الي التـأين مثيله مثل تأثين التفاعل ، يجب أن يكون تلقائيا لمعظم أدلة المشتقات العضويـة العطريـة وأقترح أن التغير الحادث في التركيب لجزئ الدليل يأخذ لحساب تغيير اللـون . وتبعـا لهانتزش ان الدليل يتكون من مخلوط متزن وعلي الأقل لـه شـكلين محددين واحـد مـن هذين يمكن وجوده في محلول الحمض مع غيره من المحلول القـاعدي ، والشـكل الثـاني يملك الوان مختلفة مثل المحلول المحتوي علي أي ايدروجيني مثل الدليل سيذكر فيمـا بعد . كما تري المحلول يتغير لونه تبعا لتحوله من شكل الي شـكل اخـر . مثـال ذلـك : دليل فينول فيثالين عديم اللون في الوسط الحمضي بمعني يتواجـد علـي شـكل كـاذب او شكل عادي (I) شكل بنزونيد حيـث يمتلـك لـون احمـر في الشـكل التوتومـيري الـذي في المحلول القلوي . (شكل ايون) شكل II ويأخذ تركيب كينويد الدليل وهذا التركيب قـوي التأين ويعطي ايون أحمر محدد شكل III . إذا لدليل الفينول فيثالين يأخذ هذه التركيبـة للتحول من عديم اللون الي اللون الأحمر .

I — Pseudo or normal form (colourless)

II — Ionogenic form (red)

III — Ion (red)

$+ H_3O^+$

شكل (٢٣)

وبالمثل يأخذ شكلين من الاشكال التوتوميري للميثيل الأحمر ، الشكل الأحمر يوجد في المحلول الحمضي ولكن يمر الي الشكل الاصفر كما ان (pH) فيما بعد تنتقل الي الجانب القاعدي .

بالرغم من الافتراضات الاساسية لاستفالد نجدها غير صحيحة، الا ان المعادلة (49) والتي اشتقت من شغله قد استخدمت في نظرية الكيمياء (نظرية هانتزش). لو (H In) تبين الشكل الكاذب او الشكل العادي للدليل او الشكل الاينوجيني . فإن معادلة الدليل يمكن كتابتها علي هذا الشكل .

$$\underset{\substack{\text{Colour A} \\ \text{Pseudo or normal}}}{H\,In} \xrightleftharpoons{K_1} \underset{\substack{\text{Colour B} \\ \text{(Ionogenic)}}}{H\,In} \underset{H_2O}{\xrightleftharpoons{K_1}} \underset{\substack{\text{Colour B} \\ \text{(ion)}}}{H^+ + In^-}$$

وتعبير ثابت الاتزان (K_1) بين اللون (A), (B) .

$$K_1 = \frac{C_{HIn^-}}{C_{HIn}} \qquad -51$$

and $$K_2 = \frac{C_{H^+} \times C_{In^-}}{C_{HIn^-}} \qquad -52$$

فلو تم ضرب المعادلة (48) فان الشق $H\,In^-$ يمكن اهماله وعلي ذلك

$$\frac{C_{H^+} \times C_{In^-}}{C_{HIn^-}} = K_1 \times K_2 = K\,In \qquad -53$$

والمعادلة (53) تشبه المعادلة (49) والتي اعطيت من الافتراض الأساسـي لأوسـتفالد (KIn) ليست ثابت الاتزان الحقيقية حيث انها تحوي (K_2, K_1) للأشـكال السـابقة ، ولذلك تسمي بثابت الاتزان الظاهري .

والمعادلة (53) يمكن كتابتها كالاتي :

$$K_{H^+} = K_1 \frac{C_{HIn}}{C_{HIn^-}} \qquad -54$$

ومن الملاحظ ان معدل التركيز In^-, H_{In} الموجودة عند الاتزان تعتمد علي تركيز أيون الأيدروجين للمحلول في وجود الدليل . ولو أن In^-, H_{In} متساويين فأننـا نصـل الي حالـة اتزان في اللون عند الاس الايدروجيني . وان تركـيز ايـون الايدروجـين للمحلـول سـيكون مساويا لثابت التفكك للدليل إذا .

$$C_{H^+} = K_{In}$$

Or $$pH = pK_{In}$$

حيث (PK_{In}) تسمي اس الدليل

وبأخذ لوغاريتم المعادلة (54) والتغير في العلامات

$$pH = pKIn + \log \frac{C_{In^-}}{C_{HIn}} \qquad -55$$

بينما تركيز $(H_{In}), (In^{-})$ تناسب للون في المحاليل الحمضية والقاعدية علي التـوالي . ولهذا نكتب المعادلة (55) علي النحو التالي :

$$pH \quad = pK_{In} + \log \frac{\text{colour B}}{\text{colour A}}$$

وكمثال تعبيري . لو ان ٪1 تعطى لون ازرق وخلط مع ٪99 من لـون احمـر نلاحـظ بالعين المجردة لا يمكن احساس التغير في اللون ولكن يمكن إحساس ٪10 من لـون للـون آخر . بمعنى محلول يحتوي واحد جزء قاعدي اللون (B) للدليل والـذي يكـون فيـه 10 أجزاء للون الحمض (A) له أقل pH ليعطي بهذه العلاقة

$$pH \quad = pK_{In} + \log \frac{1}{10}$$

$$= pK_{In} - 1$$

بالمثل للون الحمض (A) لايمكن الكشف عنه في وجود زيادة للون القاعدة (B)، ولو ان نسبة لون الحمض الي القاعدة يكون 10 : 1 تكون أعلى أس أيدروجيني يعطي كالاتي:

$$pH \quad = pK_{In} + \log \frac{1}{10}$$

$$= pK_{In} + 1$$

مبرهنا علي أن عدد الادلة المطلوبة لتغطي مدى الاس الأيدروجيني من صفـر الي 14 أي من محلول حمضي نقي الي محلول قاعدي نقـي والجـدول (12) نلاحـظ أدلـة تعطـي مرحلة الاس الايدروجيني من صفر الي 14 .

الأدلة العامة — Universal Indicator

مخلوط من الادلة التي تعطي مدي واسع للأس الأيدروجيني يسـمي بالأدلـة العامـة والشكل البسيط لدليل عام يعطي مدي pH من 4 الي 11 يمكن تحضيره من خلـط الميثيـل الاحمر a– نافتوفيثـالين ، ثـايمول فيثـالين ، الفينيـول فيثـالين والبروموثـايمول الازرق . ويكون اللون عند قيم من pH تعطي :

PH	4	5	6	7	8	9	10	11
Colour	Red	Orage red	Yellow	Green Yellow	Green	Blue green	Blue Violet	Red Violet

Table (12): Some use full Indicators

Indicator	Colour Acid	alkaline	PK_{In}	PH_{range}
Thymol blue	Red	Yellow	1.51	1.2 – 2.8
Methyl orange	Red	Yellow	3.70	3.1 – 4.4
Bromophenol blue	Yellow	Blue	3.98	3.0 – 4.6
Methyl red	Red	Yellow	5.10	4.2 – 6.4
Bromocrosol purple	Yellow	Red	6.30	5.2 – 6.8
Bromotheymole blue	Yellow	Blue	7.00	6.0 – 7.6
Phenol red	Yellow	Red	7.90	6.8 – 8.4
Cresol red	Yellow	Red	8.30	7.2 – 8.8
Thymol blue	Yellow	Purplr	8.90	8.0 – 9.6
Phenol phthalien	Colourless	red	9.40	8.3 – 10.0
Thymolphthalien	Colourless	blue	9.40	9.2 – 10.6

منحنيات التعادل Neutralization curves

اختيار الدليل يجب ان يؤخذ بناءا علي الحمض والقاعدة حتى يستخدم الاستخدام الأمثل في المعايرة . أي يعتمد علي طبيعة الحمض والقاعدة .

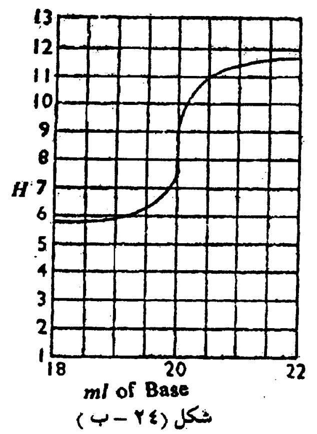
شكل (٢٤ – أ)

أولا : حمض قوي مع قاعدة قوية :

التغير في الأس الأيدروجيني للحمض القوي والقاعدة القوية كما هو مبين في الشكل (24 – أ) . فإننا نري ان منطقة نقطة التعادل حادة التغير في pH عند إضافة كمية من القاعدة الي كمية الحمض ونجدها خط مستقيم والتغير من (4 الي 10) في pH وفي هذه العملية يمكن استخدام الميثيل البرتقالي او الفينول فيثالين . في المدي (3.5 الي 10.5) .

حمض ضعيف مع قاعدة قوية

التغير في مثل هذه الحالـة معـايرة حمض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم نجد أن شكل المنحني يتغـير قليـل مـع تغير الأس الأيدروجيني حـتي الوصـول الي نقطة التعادل . وفي هذه الحالة تغير pH مـن 6.5 الي 9 . وفي مثـل هـذه الحالـة يسـتخدم الدليـل المقيـاس وهـو الفينول فيثالين . شكل (24 – ب) .

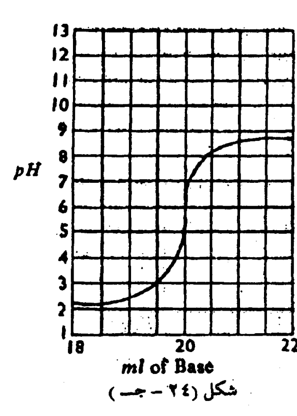


شكل (٢٤ – ب)

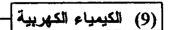
حمض قوي مع قاعدة ضعيفة

مثل يد كل وهيدروكسيد الأمونيوم

فإن التغير في pH أيضا يكون مداه قليل ويقع في المنطقة الحامضية وتقع في 4.7 الي 8.7 . ولهـذا يسـتخدم الدليـل المناسـب في مثـل هـذه الحالـة الميثيـل الأحمر . (شكل (24 –جـ) .

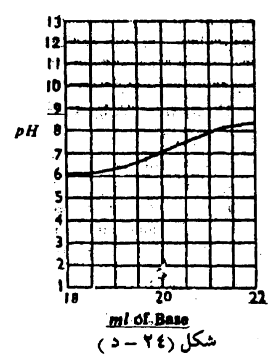


شكل (٢٤ – جـ)



حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة :

في مثل هذه المعادلة العيارية معايرة حمض الخليك مع هيدروكسيد الامونيوم وتغير pH يكون بطئ ويقع بين 6 – 8 والدليل المستخدم المناسب في هذه الحالة الفينول الأحمر شكل (24 – د) .



شكل (٢٤ – د)

تعيين pH للمحلول Determination of pH of a solution

يمكن تعيين الاس الأيدروجيني بعدة طرق نكتفي فقط بذكرها وهي :

1 – **تعيين الاس بواسطة المحاليل المنظمة** : وهذه الطريقة تستخدم فيها عدة محاليل معلومة الأس الأيدروجيني تضيف الدليل العام الي المحلول 10 مل فإنه سوف يتغير لونه تبعا لقوة pH للمحلول . مرة اخري إضافة نقطة من الدليل العام الي 10 مل من المحلول المراد تعيينه ثم يقارن بين اللونين حتي نتعرف علي الأسي الإيدروجيني للمحلول الغير معلوم .

2 – بدون محلول منظم بطريقة بيجيريوم – الآلي الثابت :

(Bjerrum wedge comparator)

i – طريقة بيجيريوم : Bjerrum wedge comparator

من المكن تعيين الأس الأيدروجيني للمحلول باستخدام المعادلة (55) فلو أن اس الدليل معلوم نسبته (معلوم شدة اللون في الدليل عند وضعه في المحلول ويوجد عديد من الطرق لايجاد نسبة اللون والشائع منها يمكن وضعهم فيما بعد

ii – طريقة نسبة النقاط لجياللييسباي Gillespie's "Drop Ratio" method

أمثلة : باستخدام دليل بروموفينول في تجربة بيجيريوم . لوحظ ان مدي الحمض (سمك 0.2) للمجموع فما هي قيمة pH لهذا المحلول .

باستخدام المعادلة

$$pH = pK_{10} + \log \frac{\text{colour B}}{\text{colour A}}$$

$$= 3.98 + \log \frac{0.8}{0.2} = 4.58$$

مثال : باستخدام دليل الميثيل الأحمر (pK10 = 5.1) لمحلول يحتوي علي 4 نقاط من قاعدة و 6 نقاط من حمض ويكون معدل النقاط $\frac{0.8}{0.2}$.

$$pH = pK_{10} + \log \frac{\text{colour B}}{\text{colour A}}$$

$$= 5.1 + \log \frac{4}{6} = 5.1 + \log 0.666 = 4.92$$

تأثير الأيون المشترك Common ion effect

من المعلوم ان عمليات ترسيب العناصر في الشقوق القاعدية المختلفة تعتمد علي إختلاف حاصل الإذابة لكل مجموعة علي حده . فمثلا المجموعة الأولي التي تحتوي علي عناصر الزئبقوز ، الرصاص ، الفضة تترسب علي هيئة كلوريدات ، بينما المجموعة الثانية التي تحتوي علي عناصر الزئبقيك ، النحاس . البزموت ، الكالدميوم تترسب علي هيئة كبريتيدات في وسط حامضي والعكس المجموعة الرابعة في وسط قاعدي (الخارصين ، المنجنيز ، الكوبلت ، النيكل)، وهكذا يلاحظ أن حاصل الإذابة للمجوعة الرابعة أكبر من الثانية كما هو مبين من الأمثلة الآتية :

المجموعة الثانية		المجموعة الرابعة	
الملح	حاصل الإذابة	الملح	حاصل الإذابة
كبريتيد الزئبقيك	4×10^{-53}	كبريتيد الخارصين	1×10^{-20}
كبريتيد النحاس	8.5×10^{-45}	كبريتيد المنجنيز	1.4×10^{-5}

وفي كلا المجموعتين نستخدم غاز كبريتيد الأيدروجين في الحالتين كعامل مرسب : علما بأن غاز كبريتيد الأيدروجين ثنائي التأين ويتأين علي مرحلتين :

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \qquad K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{H_2S}$$

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + HS^{--} \qquad K_2 = \frac{[H^+][HS^-]}{H_2S}$$

ويكون حاصل ضرب كل من K_2, K_1 فيكون حاصل الإذابة الكلي هو :

ويكون الناتج الكلي للتأين هو :

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + HS^{--}$$

مع العلم بأن كبريتيد الأيدروجين اليكتروليت ضعيف وأن وجود تركيز ثابت في الوسط وأن وجدت أيونات الكبريت والأيدروجين (H^+, S^{--}) . علي النحو التالي :

$$[H^+]^2 [S] = \text{Constant}$$

ومنها نحصل علي تركيز الكبريت

$$S^{--} \propto \frac{1}{[H^+]^2} \qquad \text{or} \qquad S^{--} = \frac{\text{cons tan t}}{[H^+]^2}$$

ومن هذه المعادلة يلاحظ أن تركيز أيونات الكبريت تتناسب عكسيا مع مربع تركيز أيون الأيدروجين في المحلول (الوسط) وأن عملية التخفيف تزيد من تركيز أيون الكبريت.

لذا فعند إضافة كبريتيد الأيدروجين الي عناصر المجموعة الثانية أو الرابعة يترسبان علي هيئة كبريتيد ، حيث أن حاصل الإذابة كل من أيونات العنصر مع تركيز أيونات الكبريتيد تتعدى وأكبر من حاصل الإذابة لها أي أن :

$$[Cu^{++}][S^{--}] > K_{SP}(CuS) \qquad 3.5 \times 10^{-45}$$

$$[Zn^{++}][S^{--}] > K_{SP}(ZuS) \qquad 3.5 \times 10^{-20}$$

لذا يجب التقليل من تركيز أيونات الكبريتيد في الوسط في المجموعة الثانية وذلك بإضافة محلول حامضي وليكن محلول (HCl) وذلك بزيادة أيونات الأيدروجين الي الحد الكافي لترسيب المجموعة الثانية . لذا نجد أن المجموعة الرابعة فلا تترسب ، أي أن قيمة حاصل الإذابة لها أكبر من المجموعة الثانية كما هو ملاحظ من القيم . ويكون في الحالة الثانية (المجموعة الثانية) حاصل الإذابة الناتج عن ضرب تركيز أيونات العناصر في تركيز أيونات الكبريتيد اكبر من حاصل ضرب إذابتها وبالتالي يحدث الترسيب . ولكن

في المجموعة الرابعة يكون العكس أي أن حاصل ضرب تركيز أيوناتها في تركيز الكبريتيد أقل من حاصل إذابتها وبالتالي لا يحدث الترسيب وبالتالي يجب وجود كمية وفيرة من أيونات الكبريتيد في الوسط حتي يكون تركيزها اكبر ويحدث الترسيب . وهذه الطرق التي استخدمتها في فصل المعادن عن بعضها بطريقة الترسيب . ولتفسير ذلك نعتبر التحليل الآتي :

في المجموعة الثانية $H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{--}$

وسط حامضي $HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl$

وكما ذكر سابقا بأن الكبريتيد يتناسب عكسيا مع مربع الأيدروجين فعند إضافة يد كل وهو مركب اليكتروليتي قوي ويعطي أيدروجين في المحلول بكمية وفيرة ، لذلك يجعل التأين الأول يزاح ناحية اليسار مع العلم بأنه اليكتروليت ضعيف ، وبالتالي تؤدي هذه الإزاحة الي تقليل أيونات الكبريتيد في الوسط الي الحد الذي يسمح لترسيب المجموعة الثانية . بينما المجموعة الرابعة فتحتاج الي كمية وفيرة من الكبريتيد (S^{--}) إي الي زيادة من تولد الايون أي يزاح التأين ناحية اليمين ، وبالتالي يحتاج ذلك الي وسط قلوي لسحب الأيدروجين المتوالد أو إزاحته علي الأقل وكما في التوضيح الآتي :

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{--}$$

$$2NH_4OH \rightleftharpoons 2NH_4^+ + 2HO^-$$

يلاحظ أن علمية تأين كبريتيد الأيدروجين اكبر حيث ينفرد الكبريتيد ويتفاعل مع مجموعة (NH_4^+) ليكون كبريتيد الأمونيوم ويتفاعل الأيدروجين مع الأيدروكسيل ليكون الماء . وعليه فإن عملية إنتاج الكبريتيد تزداد وتكون كافية لترسيب المجموعة الرابعة (لاحظ المجموعة الثانية تترسب أيضا) حيث تخطي مرحلة حاصل الإذابة لها . وبالتالي وضعت عناصر المجموعة الثانية قبل عناصر المجموعة الرابعة .

كما أن أضافة هيدروكسيد الأمونيوم مباشرة (NH_4OH) الي مخلوط يحتوي أي من عناصر المجموعة الثالثة وهي الحديدوز ، الحديديك الالومونيوم . الكروم ، وكذلك الخارصين (المجموعة الرابعة) والمغنسيوم (المجموعة السادسة) فإنه يرسب تلك العناصر ، حيث ان هيدروكسيد الأمونيوم يعطي كمية وفيرة من أيون الهيدروكسيل في الوسط الأمر الذى يؤدي الي ترسيب تلك المجموعات .

هيدروكسيد الحديديك (حاصل الإذابة 1.1×10^{-13})

هيدروكسيد الزنـــك (حاصل الإذابة 1×10^{-18})

هيدروكسيد المغنسيوم (حاصل الإذابة 3.4×10^{-11})

ومن هذه القيم يلاحظ أن حاصل الإذابة لهيدروكسيد الحديديك أقل بكثير عن الباقي . وبالتالي لو أضيف جزء صغير من كلوريد الأمونيوم قبل إضافة الهيدروكسيد يلاحظ خفض نسبة الهيدروكسيل الي القدر الذي يسمح لترسيب المجموعة الثالثة ولا يسمح للعناصر الأخرى حيث تحتاج الي كمية وفيرة .

ولتفسير ذلك كما هو متبع :- باستخدام قانون أوستفالد علي التأين

$$NH_4OH \rightleftharpoons 2NH_4^+ + HO^-$$

$$K_\beta = \frac{[NH_4^+][OH^{--}]}{(NH_4OH)}$$

وحيث أن هيدروكسيد الأمونيوم وفير وبالتالي ثبات في الوسط وبالتالي :

$$(NH_4^+)(OH^-) = \text{constant}$$

أي أن تركيز أيون الهيدروكسيل

$$(OH^-) = \frac{\text{cons tan t}}{(NH_4^+)} \quad \text{or} \quad OH^{--} \propto \frac{1}{(NH_4^+)}$$

أي أن تركيز الهيدروكسيل يتناسب عكسيا مع تركيز أيون (NH_4^+) الأمونيوم . وبالتالي عند إضافة كلوريد الأمونيوم فإنه يؤدي الي زيادة تركيز مجموعة الأمونيوم في الوسط الأمر الذي يؤدي سريان المعادلة التحليلية ناحية اليسار وبالتالي يجعل تركيز أيون (OH^-) في الوسط ضعيف .

ويمكن تقليل كمية كلوريد الأمونيوم الي محلول يحتوي علي عناصر المجموعة الخامسة التي تترسب علي هيئة كربونات وهذه العناصر هي الكالسيوم ، الباريوم ، الاسترنشيوم ، قبل إضافة كربونات الأمونيوم $(NH_4)_2CO_3$ وهذا الوسط لا يسمح بترسيب عنصر المغنسيوم في المجموعة السادسة ، وذلك يرجع الي حاصل إذابتها الأعلى من الخامسة (10^{-8}) بينما المغنسيوم 10^{-5}.

كربونات الكالسيوم (حاصل الإذابة 9.3×10^{-8})

كربونات المغنسيوم (حاصل الإذابة 2.8×10^{-5})

فعند إضافة كلوريد الأمونيوم الي الوسط كما هو متبع فإنه يؤدي الي تقليل CO_3^{--} الناتج عند زيادة مجموعة الأمونيوم والمعادلة تزاح ناحية اليسار ، الأمر الذي يجعل مجموعة الكربونات قليلة في الوسط وتكون كافية لترسيب المجموعة الخامسة أما المغنسيوم فلا يترسب حيث ان حاصل الإذابة له أقل بكثير من حاصل إذابته وعموما فإن إضافة مادة الي مركب آخر يحدث له تقليل في الوسط فإنه يعرف بفعل تأثير الأيون المشترك ، ويمكن تعريف تأثير الأيون المشترك كما يلي :

" إذا أضيف الكتروليت قوي الي آخر ضعيف بينهما ايون مشترك فإن تلك الإضافة تؤدي الي نقص هذا الأيون في الاليكتروليت الضعيف "

إضافة الأحماض والقواعد الي الماء

يرجع التأثير الحمضي أو القاعدي في الماء أيضا إلي تأثير الأيون المشترك وكما هخو معلوم بأن الماء اليكتروليت ضعيف يكون التأين كما يلي :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^+$$

وبتطبيق قانون أوستفالد :

$$K = \frac{[H^+][OH^{--}]}{(H_2O)}$$

وحيث أن تركيز الماء ثابت

$$K\,(H_2O) = K_w = (OH^-)\,(H^+) = 10^{-14}$$

أي أن

$$H^+ = \frac{10^{-14}}{(OH^-)} = \frac{\text{cons tan t}}{(OH^-)} \quad \text{or} \quad \propto \frac{1}{(OH^-)}$$

فعند إضافة الحمض وليكن (HCl) فإن ذلك يؤدي الي زيادة أيون الأيدروجين وحيث أن حاصل ضرب (H^+) مع (OH^-) مقدار ثابت فإنه يجب أن يقل أيون

الأيدروكسيل حتي يصبح المقدار ثبات . وهذا ناتج عن تفاعل أيون الايدروكسيل الذي يتفاعل مع الأيدروجين الموجود بكثرة في الماء (الناتج عن الحمض المضاف) وهكذا يصبح تركيز أيون (H^+) في الماء أكثر من (OH^-) وبالتالي يصبح الوسط حمضيا . أي أن (H^+) أكبر من 10^{-7} أي أقل من 7 . والعكس لو أضيف مركب قلوي في الماء فإنه يحدث العكس ويصبح أيون الأيدروكسيل اكبر من أيون الأيدروجين في الماء الأمر الذي يجعل (OH^-) أي اكبر من 7 . ويصبح الوسط قلويا . ويكتسب المحلول الصفة القاعدية .

أمثلة علي تأثير الأيون المشترك

1 – إذا كانت درجة تركيز أيون الإيدروجين في محلول لحمض الفورميك HCO_2H تركيز 0.2 جرام/ لتر يساوي 6.4×10^{-3} أيون/لتر بين كيفية التغيير الحادث في تركيز أيون الأيدروجين عند إضافة فورمات الصوديوم HCO_2Na حتي يصبح المحلول بالنسبة للملح واحد جرام جزئ /لتر ، علما بأن ثبات تأين الحمض (K_a) هي 2×10^{-4} ، ودرجة تأين الملح ($\propto$)هي 75٪ .

الحل

تأين الحمض هو $HCO_2H \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$

وعند حالة الاتزان

$$K_a = \frac{[H^+][HCOO^-]}{(NCOOH)} = 2 \times 10^{-4}$$

وبعد إضافة الملح: نفترض أن درجة تركيز أيون الأيدروجين في المحلول = $\propto$ جرام أيون /لتر . ودرجة تركيز جزيئات حمض الفورميك هي ($0.2 \propto$) جرام جزئ/لتر ، إذا:

تركيز أيون الفورمات = مجموع تركيز الأيونات الناتجة من تأين حمض الفورميك + تركيز الأيونات الناتجة من تأين فورمات الصوديوم (75٪) وهي :

$$(0.75 + \propto)\ \text{gm ion /L} = [HCOO^-]$$

إذا بالتعويض في معادلة الاتزان

$$2 \times 10^{-4} = \frac{[\propto][0.75+\propto]}{[0.2-\propto]} = \frac{[\propto][0.75+\propto]}{[0.2]}$$

حيث يهمل المقدار ($\propto$) في المقام لصغره وفي البسط أيضا

$$2 \times 10^{-4} = \frac{0.75\alpha}{0.2}$$

وبمقارنة درجة تركيز أيون الأيدروجين في المحلول قبل وبعد إضافة الملح (فورمات الصوديوم(نجد أنها تناقصت من $3^{-10} \times 6.4$ الي $5^{-10} \times 5.34$ أي أن التركيز انخفض بنسبة :

عن التركيز الابتدائي $\frac{6.40 \times 10^{-3}}{5.34 \times 10^{-5}} = 120$

2 – قارن بين ذوبانية اكسالات الكالسيوم واكسالات الأمونيوم في الماء علما بأن تركيز الأخير 0.05 جرام/لتر ، ودرجة تأينة 70٪ وحاصل الإذابة 3.8×10^{-9} لاكسلات الكالسيوم .

الحلـــــ

تأين اكسلات الكالسيوم في الماء هى

$$CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{--}$$

أي أن أي جرام جزئ يتأين ليعطي

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{--} = X \text{ gm ion/L}$$

إذا

$$K_{SP} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{--}]$$

$$3.8 \times 10^{-9} = X^2 \quad , \quad X = \sqrt{3.8 \times 10^{-9}} = 6.2 \times 10^{-5}$$

أي أن ذوبانية اكسلات الكالسيوم في الماء (×)

ولحساب ذوبانية اكسلات الكالسيوم في محلول اكسالات الألومونيوم . نفترض أن ذوبانية اكسلات الكالسيوم في محلول اكسالات الألومنيوم = y وعليه فإن تركيز أيونات الكالسيوم في المحلول تصبح

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{--} = X \text{ gm ion } 12$$

∴ التركيز الكلي لأيون الاكسالات هو

$$y + (0.70 \times 0.05)$$
$$= y + (0.035)$$

بالتعويض في المعادلة

إذا

$$K_{SP} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{--}]$$

$$3.8 \times 10^{-9} = [y][0.0358 + 4]$$

وبإهمال (y) لصغرها

$$3.8 \times 10^{-9} = 0.0358\ y$$
$$\therefore y = 1.085 \times 10^{-7}$$

وبمقارنة هذه القيمة بدرجة الذوبانية نجد أنها تناقصت بمقدار

$$\frac{6.2 \times 10^{-5}}{1.085 \times 10^{-7}} = 570$$

مرة عن ناتج تأثير الأيون المشترك .

مثال : احسب التغير الحادث في الرقم الأيدروجيني إذا أضيف : واحد مللي من محلول حامضي الأيدروكلوريك 0.1 ع ملل 99 ملل ماء نقي .

الحل

قبل إضافة الحمض فإن الماء متعادل ويكون (pH) للماء = 7 وبعد إضافة يد كل فإن عيارية المحلول الحمضي تصبح $\frac{1}{1000}$ وبفرض ان الحمض يتأين كاملا في الماء إذا تركيز $[H^+]$.

$$[H^+] = 13^{-3}\ \text{gm ion/L}$$
$$pH = -\log (H^+)$$
$$pH = -\log (10^{-3}) = 3$$

أي أنه بتغير الأس الأيدروجيني للوسط من 7 الي 3 نتيجة إضافة 1 مللي من حمض تركيز $\frac{1}{10}$ ع .

مثال : احسب التغير الحادث في الرقم الأيدروجيني إذا أضيف واحد مللي من هيدروكسيد الصوديوم 0.1 ع الي 99 مللي الماء .

الحل

قبل إضافة القلوي فإن الماء النقي متعادل والرقم الأيدروجيني (الأس الأيدروجيني= 7 . وعند إضافة القلوي فإن عيارية المحلول $\frac{1}{1000}$ عياري ، وبفرض ان القلوي يكون متأين تأين تام .

$$[OH^-] = 10^{-3} \text{ gm ion/L}$$
$$pOH = -\log(OH^-)$$
$$pOH = -\log(10^{-3})$$
$$pH + pOH = 14$$
$$pH = 14 - 3 = 11$$

أي أن الرقم الأيدروجيني قد زاد بنحو 4 وحدات من 7 حتي 11 . وبالتالي يقع المحلول في منطقة القلوي .

أمثلة محلولة علي التميؤ :

مثال : احسب درجة تميؤ محلول عيارية من سيانيد البوتاسيوم (KCN) علما بأن ثابت تأين حمض HCN هو 7.2×10^{-10} عند درجة حرارة 25°م .

الحل

$$KCN + H_2O \rightleftharpoons HCN + KOH$$
$$K_h = \frac{K_W}{K_a}$$
$$K_W = 10^{-14}, \qquad K_a = 7.2 \times 10^{-10}$$
$$K_h = \frac{K_W}{K_a} = 1.38 \times 10^{-5}$$
$$\alpha = \sqrt{K_h / C} = \sqrt{\frac{1.38 \times 10^{-5}}{0.1}} = 1.17 \times 10^{-2}$$

أي أن درجة التميؤ تقريبا ٪ 1.17

مثال : اذا كان ثابت تأين هيروكسيد الأمونيوم عند درجة حرارة 25°م هو 1.8×10^{-5} . احسب ثابت التأين ودرج التميؤ لكلوريد الألومنيوم في محلول درجة تركيزه 0.001 جرام جزئ/لتر .

الحل

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + HCl$$

$$K_h = \frac{K_W}{K_a}$$

$$K_h = \frac{10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} = 5.56 \times 10^{-10}$$

$$\propto = \sqrt{K_h / C} = \sqrt{\frac{5.56\times10^{-10}}{0.001}} = 7.54 \times 10^{-4}$$

أي أن درجة التميؤ تقريبا ٪0.0745 .

ويكون تركيز الأيدروجين

$$[H^+] = [\propto C] = \frac{0.0745}{100} \times 0.001$$

$$= 7.45 \times 10^{-7} \text{ gm (ion/L)}$$

مثال : احسب درجة تميؤ خلال الأمونيوم CH_3COONH_4 ، علما بأن ثابت تأين هيدروكسيد الأمونيوم هو 1.8×10^{-5} وثابت تأين حمض الخليك هو 1.8×10^{-5} وحاصل الأيون الماء هو 1.8×10^{-14}.

الحل

$$CH_3COONH_4 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_4OH$$

$$K_h = \frac{K_W}{K_a\ K_b} = \frac{10^{-14}}{1.8\times10^{-5}\times1.8\times10^{-5}} = 3.08 \times 10^{-5}$$

$$K_W = 10^{-14},\ K_a = 7.2 \times 10^{-10}$$

$$\sqrt{K_h} = \frac{\propto}{1-\propto} = \sqrt{3.08\times10^{-5}} = 5.56\times 10^{-3}$$

$$5.56 \times 10^{-3} = \frac{\propto}{1-\propto}$$

$$5.56 \times 10^{-3} - 5.56 \times 10^{-3} \propto = \propto$$

$$\therefore \propto = 0.00553$$

اذا درجة التميؤ هي ٪0.553 .

أسئلة علي باب الكيمياء الكهربية

1 – اكتب عن التحليل الكهربي ثم ناقش بالتفصيل عن التحليل الكهربي لمصهور مبينا شرحك بالرسم .

2 – ناقش : أ – قانونا فاراداي ب – الخلية الجلفانية جـ – جهد الاختزال

3 – اشرح مع الرسم إيجاد التوصيل لمحلول اليكتروليتي . ثم بين كيف يمكن حساب ثابت الخلية (k) من حساب الاتصال النوعي ثم بين تأثير التركيز علي الاتصالية مع الرسم المعد لذلك .

4 – محلول ½ ع لالكتروليت بين قطبين بلاتين لمسافة قدرها 1.72×10^{-2}متر ومساحة قدرها 4.5×10^{-4}لـه مقاومة قدرها 25 أوم . احسب مكافئ الاتصالية لهذا المحلول .

5 – تكلم عن التحركية الأيونية (Ionic mobilities) .

6 – اذكر تطبيقات قياس الاتصالية مع الشرح لكل ما تذكر .

7 – اشرح بالتفصيل التجارب الخاصة لايجاد عدد الانتقال (Transport number) .

8 – اكتب نبذة عن :

أ – قياس القوة الدافعة الكهربية . ب – القوة الدافعة الكهربية للقطب الانعكاسي .

جـ – تطبيقات جهد القطب .

9 – اكتب عن :

أ – نظريات الأدلة ب – منحنيات التعادل

جـ – المعايرة بواسطة قياس فرق الجهد د – القنطرة الملحية

10 – أ – ماذا يعني بقيمة الأس الأيدروجيني لمحلول ثم عرف الدليل وبين كيف يمكن استخدامه لايجاد الاس الأيدروجيني لمحلول .

ب – وجدت (pk) لدليل 6.2 وضـع في محلـول غـير معلـوم الأس الأيدروجيـني .
لوحظ ان اللون يأخذ 4.5 جزء في المنطقة الحمضية ، 5.5 في المنطقة القاعدة .
فما هي قيمة pH لهذا المحلول .

11 – أ – اشرح مالمقصود بالمحلول المنظم .؟ أوصف المحلول المنظم لأي أس أيدروجيني.
ب – اشرح النظرية الكيميائية (نظرية هانتزش) .

12 – قارن بين التوصيـل عـبر سـلك فلـز وآخـر لمحلـول اليكـتروليتي . ثـم عـبر برسـم تخطيطي لتجربة تحليل كهربي موضحا اتجاه سريان الالكترونات والكاتيونات تجاه القطبين ثم بين أيهما يحدث عنده اكسدة والآخر إختزال .

13 – اذكر ما تعرفه عن تأثير الأيون المشترك ، وما هو ؟

14 – بين باختصار عمل الأيون المشترك في ترسيب كل من المجموعة الثانية والمجموعـة الرابعة . مع ذكر الوسط وكيفية الترسيب .

الباب العاشر

الكيمياء الحركية

Chemical Kineties

في باب الديناميكا الحرارية . أوضحت الدراسة ما إذا كان التفاعل الكيميائي يحدث بصورة تلقائية أولا يحدث . ولكن لا توضح الدراسة كيف يمكن ثبوت سريان التفاعل تحت مجموعة من الظروف المعملية ، وعن ماهي ميكانيكية تحويل المواد المتفاعلة الي مواد ناتجة . فمثلا تحويل الأيدروجين والاكسوجين الي ماء عند تفاعل كل منهما عند درجة حرارة 25°م لا يمكن إدراكه . ولكن لو وضعت قطعة من البلاتين في وسط التفاعل كعامل حفاز فإن التفاعل يسير معطيا كمية كبيرة من الحرارة . اذا فهذا الباب عموما يختص بدراسة معدل التفاعل عند أي درجة من الحرارة والتركيز ، العامل الحفاز ، الضوء ، اللزوجة ، المذيب المستخدم كوسط للتفاعل مثل هذه الدراسة هي موضوع الكيمياء الحركية. والأساس في هذه الدراسة الحركية التأكيد علي موضوعين :

أولهما : معرفة معدل التفاعل (rate of reaction) وخصوصا في العمليات الصناعية ، لأنه يساعد الكيميائي إختيار العامل الحفاز الأفضل للتفاعل حتي يعطي نواتج إقتصادية .

ثانيهما : كيفية حدوث التفاعل الكيميائي Haw deos a chemical reaction occur بمعنى إعطاء معلومات لتدل علي ميكانيكية التفاعل والتي تعتبر واحد من أهم المشاكل في الكيمياء الحديثة .

معدل التفاعل : The reaction rate

التفاعلات الكيميائية تنقسم الي عدة اقسام

أ – تفاعلات سريعة جدا A – Extremely fast reactions

هذا النوع من التفاعل هو التفاعل الأيوني (تفاعلات أيونية تحدث في الطبيعة . ووقوعها لحظى ، ومن هذه الأنواع تفاعلات التفاعل (أحماض قوية وقواعد قوية) في الأوساط المائية وتنتهي هذه التفاعلات في خلال 10^{-7} ثانية ، كذلك تفاعل كلوريد الصوديوم مع نترات الفضة ليعطي كلوريد الفضة (راسب) ، كذلك بعض التفاعلات الغازية حيث من شدة السرعة لمعدل تفاعلاتها تحدث فرقعة . مثل تفاعل تفكك مركب

$N_2O_4 \longrightarrow 2NO_2$. إذا معدل مثل هذه التفاعلات لا يمكـن حسـابها تحـت ظـروف عادية ولكن يوجد تقنية خاصية مطوعة لحساب معدل هذه التفاعلات .

ب – تفاعلات متوسطة السرعة B- Moderately slow reactions

معظم سرعات مثل هذه التفاعلات الكيميائية يمكن إدراكها، أي من المناسب قياسها معمليا . ومن هذه الأنواع عضوية وغير عضوية . مثـل تفـاعل تفكك يوديـد الأيدروجـين ليعطي أيدروجين + يود عند درجة حرارة 450°م ، كذلك تفاعل الأسترة كما :

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \xrightarrow{H^+} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

عند درجة حرارة الغرفة .

جـ- تفاعلات بطيئة جدا C- Very slow reactions

عديد من التفاعلات عند حدوثها لا يمكن إدراكها أو إحساسها عنـد درجـة حـرارة الغرفـة ، ويمكـن أن تكـون مؤكـدة ثيرموديناميكيـا بـأن $\Delta G°$ سـالبة.؟ مثـال ذلـك ، الجازولين، البنزين ، الغاز الطبيعي ، الفحم لا يحترق في الهواء في درجة حرارة الغرفة الا بواسطة الكبريت أو اللهب . بحيث لو خلطنا البنزين والهـواء في اسطوانة موتـور ثـم يسلط عليه لهب فإننا نلاحظ عند احتراقه محدثا فرقعـة . كمـا عنـد احـتراق الجـازولين والفحم ليعطي كمية كبيرة من الحرارة . أيضا عندمـا يخلـط الأوكسـجين والأيدروجـين لا يتكون أي كمية ولو بسيطة من الماء عند درجة حرارة الغرفة ولو تركا لأعوام .

نستنتج مما سبق أن كل التفاعلات يمكن أن توضع لدراسـة الحركـة تحـت عوامـل خاصة . ولكن التفاعلات التي لها معدل تفاعل متوسط هـي أفضـل التفـاعلات الـتي مـن السهل تناولها . ومعدل سرعة التفاعل هو "سرعة ما لمواد يتفاعل ليعطي نـاتج عنـد أي لحظة " ومعرفة معدل سرعة التفاعل من حساب تركيز المـواد المتفاعلـة او المـواد الناتجـة سواء بالنقص او الزيادة علي التوالي لكل وحـدة زمـن . كمـا نعـبر عـن الزمـن بالثانيـة ، والتركيز نعبر عنه بالمول /لتر .

إذا وحدات المعدل هي مول لتر$^{-1}$ ثانيـة$^{-1}$. وبالنسـبة للتفـاعلات الغازيـة نسـتبدل التركيز بالضغط جو ثانية$^{-1}$.

اعتبر التفاعل :

-1 $$A + B \longrightarrow C + D$$

فلو رسمنا العلاقة بين تركيز أحد المواد المتفاعلـة مـع الزمـن (t) كمـا هـو موضـح في الشكل (1) . حيث نلاحظ مثلما يحدث نقص في تركيز المواد المتفاعل فإن معدل التفـاعل يتناقص مع الزمن . وتركيز المواد الناتجة يزداد . إذا القيم العددية لمعدلات التفاعل سوف تختلف معتمدة علي الزمن او الفترة الزمنية التي تؤخذ في الاعتبـار لتغير الـتركيز ، ولـو أخذنا تغير بسيط في الزمن ولو $dt = t_2 - t_1$ ففي هذه الفترة الزمنية من التغير الوجيز فإن سرعة التفاعل تكون محسوبة وتكون ثابتة خلال فترة التفاعل او هذا التغير المحدود من التركيز $dx = X_2 - X_1$ اذا معدل التفاعل يمكن حسابه بواسطة اشتقاق التركيز مع الزمن كما في الشكل (1) أي أن معدل التفاعل .

$$\frac{X_2 - X_1}{T_2 - T_1} = \frac{dx}{dt} = -\frac{dB}{dt}$$

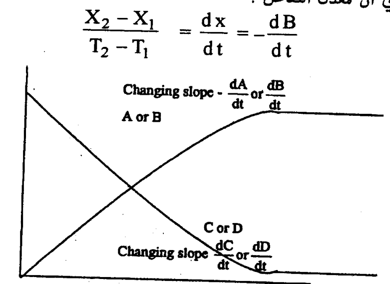


Fig. (1) The concentration of reactants as a function of time for the reaction
$A + B \longrightarrow C + D$

ففي الشكل (1) نلاحظ أن المنحني غير خطي والميل لكل منحني يتغير مع إستمرار الزمن ، إذا معدل التفاعل يعتمد علي زمن التفاعل والتركيز ويكون معدل إختفاء كل مـن تركيز المواد المتفاعلة يمكن التعبير عنها علي النحو التالي :

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d(A)}{dt} = -\frac{d(B)}{dt} \qquad -2$$

حيث كلا من (A, B) تركيز المواد المتفاعلة ، والاشارة السـالبة تشـير الي أن تركـيز كلا من (A or B) يقل مع الزمن ، والشق الآخر وهو المـواد الناتجـة (C or D) يمكـن كتابتها علي هذه الصورة .

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d(C)}{dt} = \frac{d(D)}{dt} \qquad -3$$

فمن المعادلة (2, 3) نفس معدل اختفاء تركيز المـواد المتفاعلـة يسـاوي معـدل ظـهور المواد الناتجة إذا يمكن أن نعبر عن معدل التفاعل من الاشتقاق الآتي :

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d(A)}{dt} = -\frac{d(B)}{dt} = \frac{d(C)}{dt} = \frac{d(D)}{dt}$$

وفي التفاعل $A + 2B \longrightarrow 3C$

فإننا نجد في تكوين المركب (C) ثلاثة أضعاف المركب (A) . وثلاثة أنصاف معـدل إختفاء المركب (B) ، ففي معدل هذا التفاعل ربما يمكننـا التعبـير عنـه بواسـطة المشـتقة المكافئة الآتية :

$$\frac{dx}{dt} = -3\frac{d(A)}{dt} = -\frac{3}{2}\frac{d(B)}{dt} = \frac{d(C)}{dt}$$

ومن معدل التفاعل السابق (الظاهري) أن المعدل مختلف لإختلاف المكونات ، ولهذا يجب أخذ واحد ليكون هو معدل التفاعل وخاص للتفاعل .

ففي حالة الشكل (2) لتركيز المواد المتفاعلة والنواتج مقابل الزمن يعطي خط مستقيم ويمكن ان نقول ان $A \longrightarrow B$ ميل المنحني الخاص به ثابت .

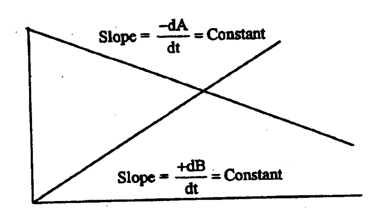


Fig. (2) Concentration of reactant and product as a function of time for the reaction $A \longrightarrow B$

وبمعنى آخر لا يعتمد علي الزمن سواء للمواد المتفاعلـة او المـواد الناتجـة وفي أغلـب الظن مواد التفاعل خلال فترة التفاعل .

تقدير المعدل — Rate determination

لتقدير معدل التفاعل الكيميائي عمليا : وجود حمام مائي لثبوت درجة حرارة النظام عند درجة ثابتة ، ساعة إيقاف المعدل الزمني ، دورق مخروطي يوضع في الحمام . ماصة

لأخذ العينات من الدورق علي فترات ثابتة ومعلومة ، وتعيين السرعة من تركيز المواد المتفاعلة أو تركيز المواد الناتجة كما أن تركز المواد يمكن تقديرها بأحد الطرق التحليلية المناسبة . كما يمكن قياس الضغط كما في حالة الغازات ، التوصيل للمحاليل الاليكتروليتية وامتصاص الضوء للضوء المستقطب .... الخ .

ثابت السرعة : Velocity constant

ففي قانون فعل الكتلة ، يتناسب معدل التفاعل الكيميائي تناسبا طرديا لتركيز المواد المتفاعلة ، أو ناتج تركيز المواد المتفاعلة مرفوع للأس مساوية لعدد الجزيئات الداخلة في التفاعل " ففي هذا التفاعل البسيط

$$A \longrightarrow \text{products}$$

فإن

$$\frac{dx}{dt} \propto [A] \text{ or } \frac{dx}{dt} = k[A] \qquad -5$$

وفي التفاعل

$$A + 2B \longrightarrow \text{products}$$

يمكن كتابة

$$\frac{dx}{dt} = k[A][B]^2 \qquad -6$$

حيث (k) معدل التناسب ويعرف بثابت السرعة أو ثابت المعدل النوعي ، وهو يعتمد على درجة الحرارة ، ويختلف من تفاعل لتفاعل آخر . المعادلة رقم (5 و 6) نجد أن ثابت المعدل النوعي يساوي معدل التفاعل عندما يكون تركيز الجزيئات لكل المواد المتفاعلة مساويا للوحدة .

الرتبة – الجزيئية – ميكانيكية التفاعل (آلية التفاعل):
Order – Molecularty and Mechanism of reaction

من الواضح علميا ان العلاقة بين المعدل والتركيز للمواد المتفاعلة والمشاركة في التفاعل كما مبين في المعادلات (5 و 6) متساوية أو ربما غير متساوية . مثل هذه المعادلة والتي توصف العلاقة بين تركيز الأيونات الداخلة في التفاعل والمعدل تسمى بالتعبير المعدل ، فهذا المعدل التعبيري هو الذي يؤدي لمفهوم رتبة التفاعل . ففي تفاعل معين للمواد (A, B and C) ونفترض أن المعدل يتناسب مع تركيز المادة (A) مرفوعة للأس (α) ، تركيز (B) مرفوعة للأس (β) وتركيز (C) مرفوعة للأس (γ) . فيكون معدل التفاعل هو :

$$\frac{dx}{dt} = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma}$$

حيث أن كلا من (α, β and γ) ثوابت وتدل علي رتبة التفاعل مع الاحتفاظ لكل من (A, B and C). علي التوالي . وعلى أي حال فإن رتبة التفاعل الكلي هو مجموع الأسس لتركيز الحدود للمواد المتفاعلة الداخلة في تعبير المعدل .

إذا Order of reaction $(n) = \alpha + \beta + \gamma$

Where n = 0 (Zero order reaction)
n = 1 (First order reaction)
n = 2 (Second order reaction)
n = 3 (Third order reaction)

حيث (n) تأخذ قيم تبدأ من الصفر وحتى 3

ولمعالجة معدل التفاعل كميا فمن الضروري تقسيم التفاعلات الى أحادي وثنائي وثلاثي الرتبة ، وتفاعل الحادي والثنائي هما الشائعان ، بالرغم من الرتبة الجزئي فهو أيضا معروف ، وتفاعل الرتبة الصفري والثلاثي نادر وجودهما .

تفاعل احادي الرتبة . هو واحد من التفاعلات التي يكون فيه التفاعل يتناسب مباشرة لأول أس في التركيز بالنسبة لواحد فقط من المواد المتفاعلة عند درجة الحرارة المثبتة مثال ذلك لمثل هذه التفاعلات :

$$Br_2 \longrightarrow 2\,Br$$

$$N_2O_5 \longrightarrow 2NO_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2$$

$$Rn \longrightarrow Rn + \alpha$$

في هذه التفاعلات المذكورة عالية نجد واحد جزئي فقط أو ذرة هي التي يحدث لها تغير أو أن التفاعل يعتمد عليها ، أو نقول بأنها أحادية الجزيئية . وبالنسبة لتفاعل ثنائي الرتبة . وهو أن التفاعل يعتمد علي اثنين فقط من المواد المتفاعلة الداخلة في التفاعل، كما يمكن أن المواد الداخلة في التفاعل متشابة مثل :

$$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$$

$$2H \longrightarrow H_2$$

أو مختلفتين

$$CH_3COO\,C_2H_5 + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

ففي المثال السابق إثنتين من المواد (ذرات ، جزيئات أو أيونات) يجب أن تصطدم قبل البدء في التفاعل مثل هذا النوع ثنائي الجزيئية . وكمثال للتفاعل الثلاثي الجزيئية .

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

حيث أن معدل التفاعل وجد أنه يتناسب طرديا مع الأس الأولي لتركيز الاكسوجين، مربع تركيز اكسيد النتروجين . كما يعرف بثلاثي الجزيئية أيضا .

وربما يمكن تعريف الجزيئية (Molecularity) بأنه عدد المكونات (ذرات ، جزيئات ، أيونات) الداخلة في التفاعل في تصادمات أحادية . فدائما الجزيئية ما تكون كل العدد الداخل في التفاعل . بينما الرتبة يمكن أن تكون صفر أو كل العدد أو جزئية .

ومن الملاحظ من التفاعلات السابقة أن الجزيئية أو التربة متماثلان بمعنى ان التفاعل الأول أحادي الرتبة أو أحادي الجزيئية ، ثنائي الرتبة أو ثلاثي الرتبة ، ولكن يوجد بعض التفاعلات لا يوجد فيها رتبة التفاعلات متماثلة في الجزيئية . كمثال لذلك . أكسدة الحديدوز بفوق اكسيد الأيدروجين في المحاليل المائية كما في هذه المعادلة القياسية .

$$2Fe^{+2} + H_2O_2 \longrightarrow 2Fe^{+3} + 2OH^-$$

فمعدل أيون الحديديك يكون على هذا الشكل .

$$d\frac{[Fe^{+3}]}{dt} = k[Fe^{+2}][H_2O_2]$$

وبالتالي يكون هذا التفاعل من الدرجة الثانية . فنحن نجد أن صياغة المعدل الدالة الأسية لشقوق التركيز تختلف عن معامل المعادلة القياسية للمواد المشاركة لإتزان المعادلة . وبالتالي تؤكد المعادلة القياسية أن كل الجزيئات أوالأيونات الداخلة في التفاعل لاتتفاعل مع بعضها باستمرار ، بمعنى أن التفاعل لايدخل في خطوة التفاعل بصدمات أجسام ثلاثية .

معادلة الرتبة الأولي First order equation

تفاعل الرتبة الأولي : نجد واحد جزئ فقط لازم وضروري لسريان التفاعل ، كما يمكن التعبير عنه بالمعادلة الآتية :

$$A \longrightarrow \text{products}$$

أي أن المعدل يتناسب مع تركيز المواد المتفاعلة وهو (A) ، نفترض أن تركيز المادة المتفاعلة (A) عند زمن قدره صفر هي (a) مول/لتر ، (x) مول/لتر تتحلل بعد زمن قدره (t) ، إذا القيمة $(a - x)$ مول /لتر هي القيمة المتبقية من (A) . فيكون معدل التفاعل .

$$\frac{dx}{dt} \propto (a-x) \text{ or } \frac{dx}{dt} = k\,[a-x] \qquad -7$$

حيث k – ثابت المعدل النوعي (specific rate constant) ، أو ثابت السرعة .
ويمكن إعادة توزيع المعادلة (7) بهذا الشكل .

$$\frac{dx}{(a-x)} = k\,dt \qquad -8$$

وبالتفاضل

$$\int \frac{dx}{(a-x)} = k \int dt \qquad -9$$

$$-\ln (a-x) = k\,t + C \qquad -10$$ ليعطي

حيث (C) ثابت التفاضل . فعندما تكون t = 0 فإن x = 0 وبالتالي (C) يكون مساويا (ln a –) وبالتعويض في المعادلة (10) لتعطي .

$$-\ln (a\ \ x) = k\,t - \ln a \qquad -11$$

$$\text{or } k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a-x)} \qquad -12$$

وهي المعادلة الحركية (الآلية) لتفاعل الرتبة الأولي . ووحدات (k) .

$$\text{Unit of k} = \frac{\text{mole lit}^{-1}\,\text{s}^{-1}}{\text{mole lit}^{-1}} = \text{s}^{-1}$$

ومن تقييم وحدات قيمة (k) وجدت قيمة (k) لا تعتمد علي التركيز ومن ذلك نعبر عن وحدات قيمة (k) بالدقيقة$^{-1}$ أو الثانية$^{-1}$، وللتأكد ما إذا كانت قيم التجربة العملية، أو المعطاة معمليا لا تخضع أو تخضع للقانون (12). فإنه يلزم تطبيق إحدي الطرق الآتية.

1 – التركيز الابتدائي (a) ، تركيز المواد (a – x) عند أزمنة مختلفة (t) سوف تستبدل في القانون (12) فلو وجدت قيمة (k) ثابتة خلال التجارب الدقيقة ، فإن التفاعل يكون أحادي الرتبة ، وإذا اختلفت القيم مع إختلاف الزمن فإن التفاعل ليس من الرتبة الأولي .

المعادلة رقم (12) يمكن ان تكتب بصورة أخرى :

$$\log (a - x) = \frac{k t}{2.303}$$

لأي تجربة فإن (a) تكون ثابتة ، وبرسم العلاقة $\log (a - x)$ مقابل الزمن فإنه ينتج دائما خط مستقيم مع مقطع $\log a$ ، وميل الخط المستقيم يعطي قيمة $\left(\frac{-k}{2.303}\right)$

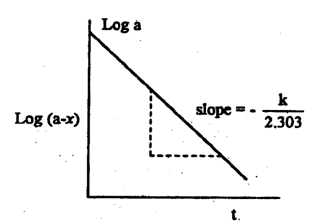


Fig. (3) Frist order reaction

وبرسم العلاقة $\log \frac{a}{(a-x)}$ مقابل الزمن فإنه يعطي خط مستقيم من خلال مرور الزمن اللازم لإجراء التفاعل مع ميل قدره مساويا $\frac{-k}{2.303}$

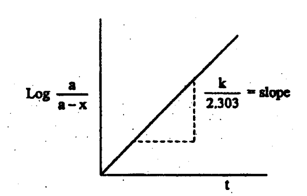


Fig. (4) Frist order reaction

3 – استخدام فترة عمر النصف . الزمن اللازم لكي يجعل التركيز الابتدائي لينخفض للنصف أي أن (x) مساوية (0.5 a) . بالاستبدال في المعادلة

$$t_{0.5} = \frac{2.303}{R} \log = \frac{a}{a - 0.5a} = \frac{a}{\frac{1}{2}a} = \frac{2a}{a}$$

فنجد أيضا أن فترة عمر النصف ($t_{0.5}$) لا تعتمد علي التركيز الابتدائي ، وكما أن فترة عمر النصف تعين عمليا . باستخدام عدة تركيزات إبتدائية فلو تبين أن $t_{0.5}$ تختلف من حالة الي حالة أخري فإن هذا التفاعل لا يعتبر تفاعل من الدرجة الأولي والعكس صحيح .

أمثلة :

التفكك الحراري لخامس اكسيد النتروجين (N_2O_5) . يتفكك خامس اكسيد النتروجين في وجود رابع كلوريد الكربون عند 30م كما هو مبين بالمعادلة

$$N_2O_5 \longrightarrow 2NO_2 + O_2$$

وحيث أن كلا من NO_2, N_2O_5 يذوب في رابع كلوريد الكربون بينما (O_2) يتحرر ويخرج من المذيب ، ويمكن قياس الأكسوجين بمقياس مدرج متصل بدورق التفاعل كما في الشكل (5) .

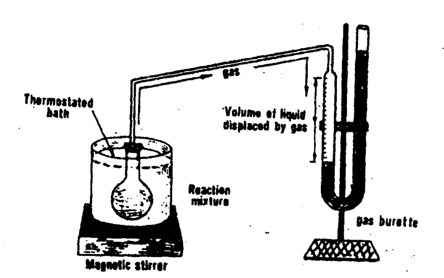


Fig (5): Gas burette for measuring the rate of evolution of a gas during a chemical reaction.

وبمرور الزمن يقاس الاكسوجين ، وعند اتمام خروج الاكسوجين فول فرضنا أن الحجم الكلي (V_∞) للأكسوجين ، (V_t) حجم الاكسوجين عند أزمنة مختلفة .

التركيز الابتدائي (a) هو V_∞

التركيز الزمـــنى (x) هو V_t وبالتعويض في المعادلة

$$k = \frac{2.303}{t}\log\frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$$

مثال : يتفكك ديازونيوم كلوريد بنزين طبقا للدرجة الأولي :

Time (min)	5	10	15	20	∞
Volume of N_2(ml)	17.5	29.7	38.2	44.3	58.3

الحل

بالتعويض بالمعادلة

$$k = \frac{2.303}{t}\log\frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$$

$$k_1 = \frac{2.303}{5}\log\frac{58.3}{58.3-17.5} = 0.0713\ min^{-1}$$

$$k_2 = \frac{2.303}{10}\log\frac{58.3}{58.3-29.7} = 0.0712\ min^{-1}$$

$$k_4 = \frac{2.303}{10}\log\frac{58.3}{58.3-44.3} = 0.0713\ min^{-1}$$

نلاحظ أن قيم (k) ثابتة مع مرور الزمن

معادلة الرتبة الأولي الكاذبة **Pseudo first order reaction**

من المعروف أن التفاعلات يمكن ان تكتسب ظاهرة التفاعل الكاذب (زائف) . اعتبر التفاعل الآتي :

$$A + B \longrightarrow products$$

ومعدل التفاعل لهذا التفاعل هو

$$\frac{dx}{dt} = k'[A]$$

حيث (`k) ثابت المعدل والذي يحتوي علي شق تركيز المادة (A) . ويعرف بهذا بأنه تفاعل من الدرجة الأولي الكاذب .

وكمثال علي هذا النوع تميؤ الإستر .

يتحلل الإستر في المحاليل المائية بصورة بطيئة جدا ويمكن قياس معدل التحلل بإضافة معامل حفاز (مساعد) من الأحماض المعدنية مثل يد كل ، والعامل الحفاز لا يظهر في المحاليل المائية .

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{Cat} CH_3COOH + CH_3OH$$

من الواضح أن الماء (مذيب) موجود بكمية كبيرة ، وبالتالي فإن مثل هذا التفاعل تفاعل كاذب ، وعلي هذا يعتمد علي تركيز خلات الميثيل وبتطبيق القانون

$$k = \frac{2.303}{t}\log\frac{T_\infty - T_o}{T_\infty - T_t}$$

حيث $(T_\infty - T_1)$ تمثل قيمة (x) كمية الإستر التي تحللت ، $(T_\infty - T_o)$ تمثل (a) التركيز الابتدائي للإستر .

مثال : واحد مل من خلال الميثيل وضعت في دورق يحتوي 40 مل من يد كل تركيزه ، عند درجة حرارة 25م . حسبت 2 مل من الخلوط عند عدة أزمنة مختلفة ، لقياس تركيزه بواسطة هيدروكسيد الصوديوم وكانت نتائجه كالتالي :

Time (s)	0	1200	4500	7140	∞
NaOH used	24.36	25.85	29.32	31.72	47.15

الحل

Methl acetate (a) $= T_\infty - T_o = 47.15 - 24.36 = 22.79$ ml

Methyl acetate (a – x) $= T_\infty - T_1 =$

$$k_1 = \frac{2.303}{1200}\log\frac{22.79}{47.15 - 25.85} = 5.62 \times 10^{-5}\ s^{-1}$$

$$k_4 = \frac{2.303}{7140}\log\frac{22.79}{47.15 - 31.12} = 5.44 \times 10^{-5}\ s^{-1}$$

من تطابق قيم (k) معدل التفاعل ثابت من الدرجة الاولي

مثال : إذا علم أن الميل للتفاعل $2\ N_2O_5 \longrightarrow 4NO_{2(g)} + O_{2(g)}$ عند $35°C$ هو $-3.86 \times 10^{-5}\ s^{-1}$. أحسب ثابت معدل التفاعل k – بفرض ان التفاعل من الرتبة الأولي .

الحل

من المعادلة : $Slope = -k/2.303$

وبالتعويض

$$-K = 2.303 \times -3.86 \times 10^{-5}$$
$$= 1.35 \times 10^{-4}\ s^{-1}$$

مثال : في تجربة لعملية تكسير $N_2O_{5(g)}$ عند 35° C كان التركيز الابتدائي 0.03 mol/l . ماهو تركيز المادة بعد 30 دقيقة ؟ . وكم عدد الدقائق المستخدمة لتكسير المادة لتصل 0.02 mol/l ؟ إذا علم أن قيمة ثابت معدل التفاعل هي 8.1×10^{-3} min . وهذه القيمة السابقة ولكن بالدقائق بعد التحويل:

الحل

$$\frac{3.5 \times 10^{-4}}{15} \times \frac{60}{min} = 8.1 \times 10^{-3}\ min$$

ومن المعادلة

$$\log \frac{A_o}{A} = \frac{Kt}{2.303}$$
$$\log \frac{0.03}{A} = \frac{8.31 \times 10^{-3} \times 30}{2.303}$$
$$= 0.1055$$

بأخذ مقابل اللوغاريتم

$$\frac{0.03}{A} = 1.275$$
$$\therefore A = 0.02353\ mol/l$$

وباستخدام المعادلة السابقة لإيجاد الزمن اللازم للتحلل الي m/l0.02 .

$$\log \frac{0.03}{0.02} = \frac{8.1 \times 10^{-3} \times t}{2.303}$$
$$2.303 \times \log 1.5 = 8.1 \times 10^{-3} \times t$$
$$\therefore t = 50.0\ min$$

أخذ لإيجاد الزمن اللازم للتفكك بنسبة 90٪

$$\log \frac{0.03}{0.02} = \frac{8.1 \times 10^{-3} \times t}{2.303}$$
$$2.303 \times \log 10 = 8.1 \times 10^{-3} \times t$$
$$\therefore t = 284\ min$$

مثال : تحلل السكروز

هذا التفاعل يسري في وجود عامل حفاز من الاحماض المعدنية . يتحول السكروز الي أحادي السكريات من الجلوكوز والفركتوز . ويقـاس بجـهاز خـاص لذلـك (البولاريمـتر). زاوية الدوران للضوء المستقطب السكروز يدور خط الاستقطاب الي ضـوء يميـني الانحـراف (يميني الدوران (dextro-rotatory) ، بينما الجلوكوز والفركتوز ينتـج دوران في الاتجـاه المعـاكس (شمـالي الـدوران) (Levo-rotatory) . ولـو أن (α_o), (α_∞) زوايـا الانحـراف الابتدائي والنهائي (α_t) زاوية الانحـراف بعـد زمـن قـدره (t) . اذا $a = (\alpha_c - \alpha_\infty)$ التركيز الابتدائي للسـكروز ($\alpha_t - \alpha_\infty$) تكـافئ ($a - x$) او المتبقيـة بعـد زمـن قـدره t بالتعويض .

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{\alpha_c - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

وهذا التفاعل أحادي الرتبة حيث ان الماء موجود بكثرة في التفاعل كوسط .

أمثلة أخري علي التفاعل من الرتبة الاولي:

الغازات

1 – التكسير الحراري للازوميثان $CH_3N = NCH_3 \longrightarrow N_2 + C_2H_6$

2 – التكسير الحراري لكلوريد الكبروتيل $SO_2Cl_2 \longrightarrow SO_2 + Cl_2$

3 – التكسير الحراري لرباعي فوق اكسيد البيوتيل (ثنائي الجزيئية)

$$(CH_3)_3\,C - O - C(CH_3)_3 \longrightarrow 2CH_3 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - CH_3 + C_2H_6$$

في حالة المحاليل

1 – التكسير الحراري لثلاثي نترو حمض البنزويك

$$C_6H_2(NO_2)_3\,COOH \longrightarrow 3C_6H_3\,(NO_2)_3 + CO_2$$

2 – تكسير فوق اكسيد الايدروجين في وجود أيون اليود

$$H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O$$

3 – تكسير ثنائي اسيتون الكحول في وجود حفاز قاعدي

$$(CH_3)_2\,C\,(OH)\,CH_2CO\,CH_3 \longrightarrow 2CH_3\,CO\,CH_3$$

معادلة ثنائي الرتبة Second order equation

يعرف تفاعل الرتبة الثانية . معدل التفاعل يتناسب مع ناتج تركيز كلا من المواد المتفاعلة مرفوعة لأول قوة أي أن

$$\frac{dx}{dt}\ [A]\ [B] = k\ [A]\ [B]$$

ومن الجدير بالذكر ان هذا التفاعل يمكن أن يسير علي حالتين :

الحالة الأولي : لو أن تركيز المادة (A) مساويا (B)

$$\frac{dx}{dt} = k\ [A]^2 = k\ (a-x)^2 \text{ or } \frac{dx}{(a-x)^2} = k\ dt \qquad -13$$

وبالتكامل

$$\int \frac{dx}{(a-x)^2} = k \int dt\ \frac{1}{a-x} = kt + C \qquad -14$$

حيث (C) ثابت التكامل . ولايجاد (C) تعتبر $t = 0$ فإن $X = 0$, $(C) = \frac{1}{a}$ في المعادلة (14) .

$$\frac{1}{a-x} = kt + \frac{1}{a} \text{ or } kt = \frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} \qquad -15$$

$$kt = \frac{a-(a-x)}{a(a-x)} \text{ or } k = \frac{1}{t}\ \frac{x}{a(a-x)} \qquad -16$$

وعندما $A \neq B$ فإنه يلزم من اثبات كلا من تركيز المادة (A) والمادة (B) تكون المعادلة :

$$\frac{dx}{dt} = k\ (a-x)\ (b-x) \text{ or } \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k\ dt \qquad -17$$

وبتكامل المعادلة (17) والاستبدال .

$$k = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(a-x)} \qquad -18$$

وحدات (k) $k = \frac{1}{\text{time} \times \text{concentation}}\ mole^{-1}\ s^{-1}$

ويمكن حساب قيمة (k) بعدة طرق :

1 – **التعويض المباشر** ، بايجاد قيم كل من (a), (x) أو (a, b and t) بالنسبة للزمن فإننا نحصل على علاقة خطية . فلو أن قيم (k) ثابتة في جميع مراحل الأزمنة فإن التفاعل ثنائي الرتبة .

2 – **بطريقة الرسم** (a) برسم القيمة $\frac{1}{(a-x)}$ مقابل الزمن ، للتفاعل $2A \rightarrow$ product

فإننا نحصل علي خط مستقيم بميل قدره k والجزء المقطوع يساوي $\frac{1}{a}$ شكل (a)

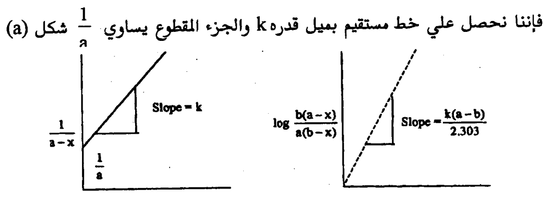


Fig. (6a) 2A ⟶ products

Fig. (6b) A + b ⟶ products

وكما هو واضح من الشكل (b) فإن ميل المنحني يساوي المقدار $\frac{(a-b)}{2.303}$. وبمعرفة التركيزات الابتدائية فإننا نحصل علي قيمة k .

ثالثا : إيجاد فترة عمر النصف ، وبالتعويض كما تم سياقه في المعادلة الخاصة بالرتبة الأولي فإننا نحصل علي

$$t_{0.5} = \frac{1}{k}\frac{0.5a}{a(a0.5a)} = \frac{1}{ak} \qquad -19$$

من المعادلة (19) نجد فترة نصف العمر تتناسب عكسيا مع التركيز الابتدائي للمواد المتفاعلة .

ومن أمثلته : تحلل الاستر في وسط قاعدي .

تفاعل الرتبة الثالثة — Third order reaction

التفاعل $A + B + C \longrightarrow$ products . وأسهل المعادلات أن نعتبر المواد الثلاث متساوية التركيز أي أن $a = b = c$.

$$\therefore \frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^3 \qquad -20$$

$$= \frac{1}{2t} \times \frac{x(2a-x)}{a^2(a-x)^2}$$

ومن أمثلته التفاعل بين كلوريد الحديديك وكلوريد القصديروز في وسط مائي

$$SnCl_2 + 2FeCl_3 \longrightarrow SnCl_4 + 2FeCl_2$$

وفي الحالات الغازية . اختزال اكسيد النتروجين (ثلاثي الرتبة).

$$2NO + H_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$$

ولثنائي الرتبة التكسير الحراري للأوزون $2O_3 \longrightarrow 3O_2$

مثال : ثابت معدل التفاعل لتكسير HI هو 3.06×10^{-3} لتر / مول دقيقة عند 410° C . وإذا كان التركيز الابتدائي كان 0.36 مول/لتر . احسب :

أ – التركيز بعد 12 دقيقة منقضية ب – عدد الدقائق التي تستغرق عندما يتغير التركيز الي 0.25 مول / لتر ، جـ – فترة عمر النصف لهذا التكسير الحراري .

الحل

أ – باستخدام المعادلة

$$\frac{1}{A} - \frac{1}{A^{o}} = Kt$$

$$\frac{1}{A} = 3.06 \times 10^{-3} \times 12 + \frac{1}{0.36}$$

$$= 0.3672 + 2.777$$

$$\frac{1}{A} = 3.144$$

$$A = 0.318 \text{ mole/l}$$

ب – من المعادلة السابقة

$$\frac{1}{0.25} - \frac{1}{0.36} = 3.06 \times 10^{-2} \times t$$

$$t = 40 \text{ min}$$

جـ – المعادلة الآتية لفترة عمر النصف لتفاعلين الرتبة الثانية

$$t_{½} = \frac{1}{Ka}$$

حيث (a) – التركيز الابتدائي ، k – معدل التفاعل

$$t_{½} = \frac{1}{\frac{3.06 \times 10^{-2}}{mol/min} \times 0.36 \times mol/l}$$

$$= \frac{1}{0.0110} = 90.9$$

مثال : عند دراسة تكسير (NOCl) عند 200°C حراريا كانت النتائج التي حصلت عليها هي :

time	0	200	400	700	800
Conc.m/l	0.025	0.0202	0.0169	0.0136	0.0120

هل هذا التفاعل إما يكون صفر أو أحادي أو ثنائي الرتبة في المركب NOCl ؟.

الحل

بالتطبيق في المعادلة الصفرية يلاحظ الآتي

$1/_{[NOCl]}$ =	40	49.5	59.2	73.5	83.3
Log NOCl =	−1.60	- 1.69	− 1.77	− 1.87	− 1.92

وبرسم هذه العلاقة بيانيا $1/_{[NOCl]}$ مقابل t . يلاحظ أن هذا التفاعل يعتبر من الرتبة الثانية ويكون $rate = k\,[NOCl]^2$.

تأثير درجة الحرارة علي معدل التفاعل :

نحن الان بصدد دراسة تأثير التركيز علي معدل التفاعل مع الأخذ في الاعتبار أن تظل درجة الحرارة ثابتة . فقد وجد علميا أن زيادة درجة الحرارة تؤدي بالتالي الي زيادة في معدل التفاعل بين التغير في رتبة التفاعل بينما يظل التركيز ثابت . فيما هو الا تعجيل في معدل التفاعل ويلاحظ في كل من التفاعلات الغازية والسوائل فما عدا التفاعل الآتي :

$$2NO + O \longrightarrow 2NO_2$$

حيث أن معامل درجة الحرارة صغير السالبية . ومن خلال القاء الضوء علي النظرية الأساسية لكل عمليات المعدل لتأثير الحرارة ، فقد وجد أرهينيوس (1889) من خلال ملاحظة تجاربه تغير لمعدل التفاعل النوعي (k) مع درجة الحرارة المطلقة . كما أمكن التعبير عنه بهذه العلاقة .

$$\log k = A' - \frac{B}{T}$$

حيث أن كلا من (\`A), (B) قيم الثـابت موجبـة لأي تفـاعل ، ولإيجـاد كـل مـن الثوابت (\`A, B) من تقاطع المنحني والميل علي الترتيب للخـط المشـتق مـن رقـم log k مقابل $\frac{1}{T}$ ، والشكل اللوغاريتمي للمعادلة (1) يكون :

$$k = A\, e^{-B/T} \quad -21$$

ويمكن إشتقاقها علي الصورة الآتية

بإدخـال معـامل بولتزمـان (Boltzmann's factor) $e^{-B/RT}$ حيـث (E) طاقـة التنشيط للتفاعل ، A – معامل اللوغاريتمي او معامل أرهينيوس R – ثابت الغاز . وكلا من (A, B) لا يعتمدان علي درجة الحرارة وتعين بواسطة صفات الجزيئـات المتفاعلـة ، وبأخذ لوغاريتم المعادلة (22) نحصل علي :

$$\log k = \log A - \frac{E}{RT} \quad -23$$

حيث المعادلة (23) تشبه المعادلة (20) والقيمة $\frac{E}{RT}$ – مسـاوية لميـل النـاتج مـن Log K مقابل $\frac{1}{T}$ والقيمة (log A) مسـاوية للجـزء المقطـوع . وبتفـاضل المعادلـة (23) بالنسبة الي درجة الحرارة المطلقة لتعطي :

$$\frac{\partial(\ln k)}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad -24$$

$$\text{or} \quad d(\ln k) = \frac{E}{R} T^2\, dt \quad -25$$

وبتكامل هذه المعادلة (25) بين نهايتي k_2, k_1 و درجات الحرارة T_2, T_1 لتعطي :

$$\int_{k_1}^{k_2} d(\ln k) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{E}{R} T^{-2}\, dT$$

بفرض أن (E) لا تتغير مع T

$$= \frac{E}{2.303}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) = \ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \text{or} \log\frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2.303R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) \quad -26$$

وبمعلومية المعدل النوعي لدرجتي الحرارة فإن القيمة (E) يمكن حسابها

جدول (١) يبين بعض قيم (A, E) لبعض التفاعلات الأحادية والثنائية الجزئية

1 – Unimolecular reaction	E KJ / mole	A S^{-1}
1 – $C_2H_5Cl \longrightarrow C_2H_4 + HCl$	254.4	4×10^{14}
2 – $C_2H_5Br \longrightarrow C_2H_4 + HBr$	218.8	7×10^{12}
3 – $CH_3COOC_2H_5 \longrightarrow C_2H_4 + CH_3COOH$	200.0	3×10^{12}
4 – $C_6H_2(NO_2)_3COOH \longrightarrow C_6H_3(NO_2)_3 + CO_2$	96.2	1×10^{14}
2 – Bimolecular reaction	**E KJ / mole**	**A Lit mol^{-1} s^{-1}**
1 – 2 $HI \longrightarrow H_2 + I_2$	186.2	1.6×10^{11}
2 – $2NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$	112.5	9.4×10^{9}
3 – $CH_3COOC_2H_5 \longrightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$	6.5	7.9×10^{5}
4 – $CH_3I + (C_2H_5)_3N \longrightarrow CH_3N(C_2H_5)_3I$	40.6	2.1×10^{4}

مثال : وجد قيمة الثابت النوعي لمعدل تكسير الأسيتون ثنائي حمض الكربوكسيل في المحاليل المائية 47.5×10^{-5} ثانية$^{-1}$ عند 293 فهرنهيت 56×10^{-5} ثانية$^{-1}$ عند 313 فهرنهيت . احسب طاقة التنشيط لهذا التفاعل.

الحل

in the presnt case

At $\quad T_1 = 293$ K ; $\qquad k_1 = 47.5 \times 15^{-5}$ s^{-1}

$\quad T_2 = 313$ K ; $\qquad k_2 = 576 \times 10^{-5}$ s^{-1}

بالاستبدال :

$$\log = \frac{576 \times 10^{-5}}{47.5 \times 10^{-5}} = \frac{E}{2.303 \times 8.314}\left(\frac{313 - 293}{313 \times 293}\right)$$

or $\quad E = 95150$ J $mole^{-1}$

$\quad = 95.15$ KJ $mole^{-1}$

The activation energy طاقة التنشيط

تعرف جزيئية التفاعل بأنها عدد الجزيئات التي بتلقائية تصطدم مع بعضها البعض قبل أن يبدأ التفاعل . فمن الممكن حساب عدد الصدمات التي تبدأ في التفاعل من النظرية الحركية بين الجزيئات لأى نظام عند أي زمن معين .

كما وجد أن عدد جزيئات التصادم المحسوبة تتجاوز عدد الجزيئات الداخلة في التفاعل وأكبر بكثير من مضاعفات الرقم عشرة . ومثل هذا التصور يؤدي الي استنتاج وهو أن كمية بسيطة فقط من التصادم بين الجزيئات هي المسئولة عن التفاعل. والآن سوف ندخل تصور الحالة النشطة (activation state) لكي تفسر العدد البسيط المسئول عن التفاعل لمعظم التفاعل الكيميائي . فطبقا لهذا التصور ان جزيئات المواد المتفاعلة لا تسير مباشرة لتعطي مواد ناتجة في النظام إلا بعد إضافة كمية من الطاقة لكمية الطاقة الموجودة في الجزيئات أساسا. هذه الكمية المضافة تعرف "بطاقة التنشيط"، وعندما تكون الجزيئات حاملة لهذه الطاقة تسمى بالجزئ المنشط ويمكن توضيح هذه العلاقة بالشكل (7).

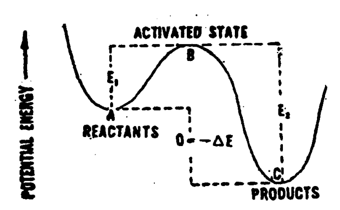


Fig. (7) Variation of potential energy of reactant molecules as they undergo chemical change

كما هو ملاحظ من الشكل (7) نجد (A) تمثل معدل الطاقة للمواد المتفاعلة (C) تمثل المواد الناتجة ، (B) تمثل أدنى كمية من الطاقة اللازمة للمواد المتفاعلة لتخطي العملية للتفاعل . والجزيئات (B) في هذه المنطقة تكون منشطة . ولهذا فإن الجزيئات يجب أن تكون نشطة قبل حدوث التفاعل . لذا فإن المواد (A) لا تعطي الناتج (C) الا بعد المرور علي المنطقة (B) . أى تأخذ المسار (A⟶ B ⟶ C) أي أن الجزيئات في

المنطقة (المواد المتفاعلة) تتطلب طاقة مقدارها (E_1) وأن المنطقة (C) تتطلب طاقة مقدارهـا (E_2) حيث (E_1 , E_2) هما طاقتا التنشيط للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة علي الترتيب.

$$\text{reactants} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{products} + Q \text{ J mole}^{-1}$$

ومن الملاحظ أن طاقة التنشيط للمواد التفاعلة المأخوذة اكبر من طاقة التنشيط للمـواد المتفاعلة المتصة . وتكون المحصلة للطاقة خروج حـرارة والتفـاعل في هـذه الحالـة طـارد للحرارة والعكس يكون التفاعل ماص للحرارة . وعندما يكون النظام عند حالة الإتـزان أي أن :

$$k_1 \text{ (reactants)} = k_2 \text{ (products)}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\text{products}}{\text{reac tan ts}} = K \qquad -27$$

فعند تغير ثابت الاتزان مع درجة الحرارة طبقا للمعادلة الثيرموديناميكية

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2}$$

بالاستبدال عن قيمة (k) نحصل علي (k_2, k_1) .

$$\frac{d(\ln k_1/k_2)}{dT} = \frac{d(\ln k_1)}{dT} - \frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2} \qquad -28$$

$$\text{ie} \quad \frac{d(\ln k_1)}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + B \qquad -29a$$

$$\frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + B \qquad -29b$$

ويلاحظ أن (29a, 29b) يشبهان معادلة أرهينيـوس . ولـو أن الثـابت (B) يسـاوي الصفر . فإن أرهينيوس يمكن كتابتها علي هذه الصورة .

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \text{constant} \quad A$$

حيث أن هذه العلاقة تربط بين كل من معدل التفاعل والثابت (A) بطاقة التنشيط (E) ودرجة الحرارة . والثابت (A) يعرف بمعامل التردد .

مثال : إذا كان ثابت معدل التفاعل لتكسير كلورو النيتروز NOCl هو 2.6×8^{-10} لتر/مول ثانية عند 27°C . وكان ثابت معدل 4.9×10^{-4} لتر/ مول ثانية عند 127°C ، إحسب طاقة التنشيط الكلية لهذا التفاعل .

الحل

من العلاقة وبالتعويض

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T}\right)$$

$$\Delta E = 2.303 \times 8.314 \text{ j/k.mol} \left(\frac{300 \times 400}{400 - 300}\right) \log \frac{4.9 \times 10^{-4}}{2.6 \times 10^{-8}}$$

$$= 98.0 \text{ k.j}$$

مثال : احسب قيمة (k) عند درجة 500k . من المعلومات السابقة .

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$

$$= \frac{98.0 \times 10^3 \text{ j/mol}}{2.303 \times 8.31 \text{ j/k.mol}} \times \frac{(500 - 400)\text{K}}{400 \times 500 \text{K}^2}$$

$$\log \frac{k_2}{k_1} = 2.57 \quad , \quad \frac{k_2}{k_1} = 3.7 \times 10^2$$

$$K_2 = 3.7 \times 10^2 \times 4.9 \times 10^{-4} = 0.8 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

أسئلة علي الكيمياء الحركية

1 – عرف العبارات الآتية

أ – ثابت السرعة للتفاعل　　　ب – المعادلة الحركية لتفاعل أحادية الرتبة .

2 – عرف الفرق بين الجزيئية وبين رتبة التفاعل . وضح إجابتك بمثال . ثم أوصف طريقة عمر النصف لإيجاد رتبة التفاعل .

3 – أوصف الطرق الهامة لايجاد رتبة التفاعل .

4 – اشتق التعبير الكينياتيكية لتفاعل ثنائي الرتبة من حيث تساوي وضع عدم تساوي المواد الداخلة في التفاعل .

5 – اشتق معادلة أرهينيوس الآتية

$$k = Ae^{-E/RT}$$

6 – وضح كتابة وبالرسم اذا لزم الامر تأثير الحرارة علي معدل التفاعل .

7 – عرف المعادلة الكيناتيكية لتفاعل ثلاثي الرتبة بالأقسام الثلاثة . ثم اكتب المعادلة الدالة علي ذلك لواحد مها (لأبسط المعادلات) .

الباب الحادي عشر

الأحماض والقواعد - تحلل الأملاح

Acids and Bases – Salt hydrolysis

مفهوم البروتون للأحماض :

بناءً على شغل قام به بروتستد، ت-إم-لورى 1923. على أن مفهوم البروتون للأحماض هو الذى يمكن تفسير الإتزان الأيونى فى المحاليل بشكل مقبول. وطبقا لهذا المفهوم على أن الحمض هو تلك المادة التى تعطى بروتون (H^+) فى المحلول. هذا البروتون دائما وأبداً يتكون مع جزئ واحد أو عده جزيئات مع المذيب (solvated) بما يسمى بالصولفاى. كما فى المحاليل المائية. ويعرف بأيون الهيدرونيوم (H_3O^+).

$$H-\ddot{O}(H)+H^+ \longrightarrow H-O(H)...H^+ \quad \text{or} \quad H_3O^+$$

hydronium ion (الماء)

فى مثل هذا الشكل من المحاليل، أن البروتون يعطى قياس تركيز أو القوة الأيونية لهذا الحمض.

وبالنسبة للصفة الحمضية للحمض نفسه لابد من وجود مذيب بصفة مطلقة، حيث أن الأحماض الآتية مثل HCl الجاف، H_2SO_4 الجاف، HNO_3 الجاف، حمض البيركلوريك $HClO_4$ الجاف لا يحول ورقة عباد الشمس الزرقاء الى حمراء أو حتى يتفاعل مع المعادن، وهذا يعنى أن الحمض يعطى الصفة الحمضية فى وجود المذيب (الماء مثلا). كما هو فى الأمثلة الآتية :

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$
$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$
$$HClO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClO_4^-$$
$$HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$$

وهذا أيضا يؤدى الى مفهوم آخر. أى جزئى متعادل يمكن أن يعطى بروتون. حيث أن الحمض فى صورته غير متأين. كما فى الأمثلة الآتية أيون الأمونيوم (NH_4^+) وأيون الهيدروكبريتات (البيكبريتات) HSO_4^- غير متأين.

$$NH_4^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + NH_3$$
$$HSO_4^- + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + SO_4^{--}$$

القاعدة: هى (ما تقابل البروتون)

والتعريف التقليدى للقاعدة هى المادة التى تعطى أيـون الهيدروكسـيد فـى المحلـول التى ترتبط بأيون الأيدروجين المتولد من الحمض فى الوسط المائى. والآن سوف نعرف أنه يوجد بعض المذيبات الأخرى بجانب الماء بحيث أن الأكسوجين ليس من جزيئات المذيب وتكتسب الصفة القاعدية، عندما يذوب أميـد الصوديـوم ($NaNH_2$) (sodamide). فـى النشادر السائل بواسطة أيون الأميد (NH_2) بـدلا مـن أيـون الهيدروكسـيد. لتغطيـه هـذا التعريف للقاعدة يجب أن يكون غير محدد وهذا يعنى أن القاعدة عبارة عن جزئ أو أيون الذى يقبل بروتون قادم من محلول حمضى. وتعين شده القاعدة بواسطة ثباتـه وبمسـاعدة البروتون فى المحلول.

وطبقـا لهـذا التصـور للقـاعدة المـواد الآتيـة: هيدروكسـيد الصوديـوم، البوتاســيوم، الكالسيوم ما هى إلا مواد تساهمية كهربية فى الطبيعة وهى أملاح. والقاعدة لها هى أيون الهيدروكسيد. كما أن أيون الكلوريد قاعدة $H_2O + HCl \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$ إلا أنـه ضعيف القاعدية، أما البروتون بسهولة يشارك معه كشريك ويرتبط مع المـاء ليكـون أيـون الهيدرونيوم. كما توجـد أمثلـة أخـرى كقـاعدة NH_2^-، CH_3COO^-، CO_3^{2-} وجـزئ الأمونيا NH_3.

$$CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HCO_3^- + H_2O$$

$$NH_2^- + H_3O^+ \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$$

$$NH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$$

$$\begin{array}{c}H-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-H + H-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{O}}\end{array} \longrightarrow H-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}}}-H^+ \quad + \quad \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{O^-}}$$

ammonia accepting a proton from water to produce $NH_4^+ + OH^-$

العلاقة بين القاعدة والحمض Acid Base Relationship

عندما يفقد الحمض بروتون فى المحلول ليعمل على أنه حمض، فإن الجزء (الشق) المتبقى لجزيئه ما هو إلا أيون، والذى عليه الميل فى أخذ أو استقبال بروتون. ولهذا فهو كأنه قاعدة مرة أخرى.

i.e. $\text{Acid} \rightleftharpoons \text{Base} + H^+ \text{ proton}$

$\text{Base} + H^+ \rightleftharpoons \text{Acid}$

مثل هذا من الحمض والقاعدة نلاحظ أنه زوج مقترن، بمعنى أى منهما أى القاعدة أو الحمض ما هو إلا زوج ومقترن للآخر. مثال ذلك مجموعة أيون النترات عبارة عن قاعدة مقارنه لحمض النتريك والأمونيا (NH_4^+) عبارة عن حمض مقارن لقاعدة النشادر NH_3. كما فى المحلول

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

فى هذه المعادلة هنا يكون Cl^- قاعدة مقترنة للحمض H_3O^+ عبارة عن حمض مقترن للقاعدة (H_2O). هذا السلوك فى الحقيقة العامة أنه عندما يتفاعل الحمض مع القاعدة يكون الناتج حمض مقترن للقاعدة والقاعدة مقترنة للحمض

$$\underset{(I)}{\text{Acid}} + \underset{(I)}{\text{Base}} \rightleftharpoons \underset{(II)}{\text{Acid}} + \underset{(II)}{\text{Base}}$$

فإننا نجد أن Base (II) قاعدة مقترنة للحمض Acid (I)، والحمض Acid (II) حمض مقترن للقاعدة Base (I)

أمثلة:

$$HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$$

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3$$

$$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$$

نلاحظ أن الحمض القوى يعطى قاعدة ضعيفة مقترنة وقوى التأين فى المحلول بينما الحمض الضعيف يعطى قاعدة قوية مقترنة كما أنه ضعيف التأين أو عديم التأين (feeblylionised) أو ضعيف التأين بعض الشئ.

فالماء عموماً عبارة عن المذيب الشائع ويعتبر وحيد السلوك، بمعنى يمكنه أن يعطى بروتون أو يستقبل بروتون، ففى التفاعل:

$$H_2O + HCl \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

هذه القاعدة الثنائية يمكن تمثيلها بالمعادلة الآتية:

$$\underset{\text{acid (1)}}{H_2O} + \underset{\text{base (1)}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{acid (2)}}{H_3O^+} + \underset{\text{base (2)}}{OH^-}$$

$$\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{H-O}} + \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{H-O}} \rightleftharpoons \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{H-O-H^+}} + \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{O^-}}$$

وكما هو معلوم بأنه مذيب معطى وآخذ للبروتون (amphiphrotic solvat) وهذا يعنى إذا كان مستقبل أو قابل للبروتون فإنه يعرف (Protophilic) بينما العكس بأن يفقد أو يعطى بروتون فإنه يعرف (protogenic)، فالسائل الأمونيومى كمثال على ذلك يعتبر المذيب (protophilic) بينما حمض الخليك يعتبر (protogenic) أما المذيبات التى لا تملك هذه الصفة بمعنى لا تكتسب أو تفقد تعرف (aprotic).

التعريف العام لكادى وإليساى Cady and Elsey's more general defination

قد عرف كادى وإليساى (1928) المذيب الفاقد والمكتسب البروتون. على النحو التالى: الحمض هو المذاب الذى مباشرة يتفكك أو بواسطة التفاعل مع المذيب يعطى أنيون يميزه المذيب، والقاعدة هو المذاب الذى مباشرة يتجمع أو بواسطة التفاعل مع المذيب تعطى كاتيون يميزه المذيب. ففى حالة مذيب الماء. مميز الكاتيون (H_3O^+)، ومميز الأنيون (OH^-) ويمكن تمثيله على النحو التالى

$$\underset{\text{acid}}{H_2O} + \underset{\text{base}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{acid}}{H_3O^+} + \underset{\text{base}}{OH^-}$$

وبالتالى جميع المركبات التى تعطى (H_3O^+) فى الماء فإنها تكون عامله كحمض، وأن كل المركبات التى تعطى OH^- فى الماء فإنها تكون عامله كقاعدة.

$$\underset{\text{acid}}{NH_3} + \underset{\text{base}}{NH_3} \rightleftharpoons \underset{\text{acid}}{NH_4^+} + \underset{\text{base}}{NH_2^-}$$

إذا الذى يعطى (NH_4^+) هو العامل كحمض، بينما الذى يعطى (NH_2^-) هو العامل كقاعدة. ففى حالة المذيبات الغير محتويه على بروتون (non-protonic)مثل رابع أكسيد النتروجين (N_2O_4).

$$\underset{acid}{N_2O_4} + \underset{base}{N_2O_4} \rightleftharpoons \underset{acid}{2NO^+} + \underset{base}{2NO_3^-}$$

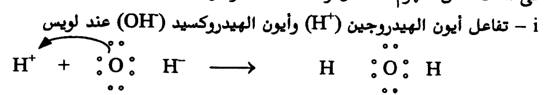
وعلى هذا فالمركبات مثل $NaNO_3$ التى تعطى NO_3^- هى القاعدة والمركبات مثل NOCl التى تعطى NO^+ سوف تعمل كحمض

تصور أو مفهوم لويس 1939 The Lewis Concept (1939)

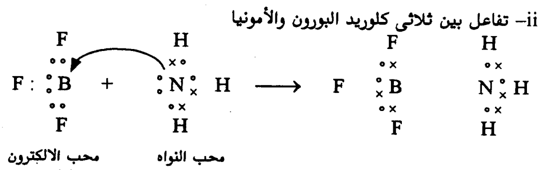
وتبعا لمفهوم لويس المقترح 1939 (G.N. Lewis) ينص على أن المركبات التى يمكن أن تكتسب أو تفقد زوجين من الإلكترونات، بمعنى أن المركبات المكتسبة للإلكترونات يمكن أن تكون الحمض، أم المواد التى تفقد زوج من الإلكترونات (عاطيه) بأنها تعرف بالقاعدة. وهذا هو المعروف بحمض وقاعدة لويس على التوالي. وكذلك يعرف مفهوم الحمض عند لويس "electrophile" بينما القاعدة "Nucleophile" أى محب للإلكترون، محب النواة".

فى المثال التالى لمفهوم الحمض والقاعدة عند لويس:

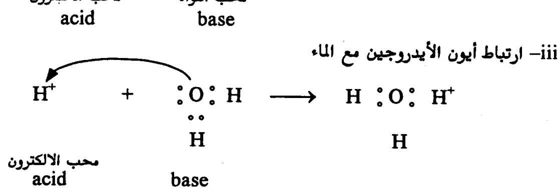
i – تفاعل أيون الهيدروجين (H^+) وأيون الهيدروكسيد (OH^-) عند لويس



ii– تفاعل بين ثلاثى كلوريد البورون والأمونيا



iii– ارتباط أيون الأيدروجين مع الماء



iv- ارتباط ثلاثى فلوريد البورون والكلور :

$$F_3B + :F \longrightarrow (BF_4)$$

Acid base

v- ارتباط أيون الأيدروجين مع الأمونيا

$$H^{\oplus} + :NH_3 \longrightarrow (NH_4)^+$$

وبالرغم من ذلك فإن هذا المفهوم واسع المدى، وأن مفهوم البروتون هو الناسب والأفضل من منظور الكيمياء الكهربية.

مفهوم أوزانوفيش: The Usanovich concept

طبقا لهذا المفهوم: الحمض هو أى مادة قادرة لتعطى كاتيونات ترتبط مع أنيونات أو إلكترونات أو تتعادل مع قاعدة ليعطى ملح. إذا الحمض طبقا ذلك يكون كاتيون، كاتيون معطى، أو زوج من الإلكترونات مكتسبة.

والقاعدة أى مادة تعطى أيونات أو إلكترونات ترتبط مع الكاتيونات أو تتعادل مع حمض لتعطى ملح.

مثال ذلك فى تفاعل الحمض - قاعدة

$$SO_3 + Na_2O \longrightarrow Na_2SO_4$$

فالركب Na_2O عاطى لأيون الأكسوجين $(O)^{2-}$، بينما مركب (SO_3) يرتبط بالأكسوجين لذا فإن الأخير هو الحمض، وأكسيد الصوديوم هو القاعدة. فى تفاعل $Cl_2 + 2Na \longrightarrow 2NaCl$. فإن معدن الصوديوم يفقد إلكترون والكلور يستقبل الإلكترون (يكتسب)، لذا نجد أن الكلور هو الحمض، والقاعدة عبارة عن معدن الصوديوم.

تحلل الملح: Salt hydrolysis

من المعلوم أن الماء النقى متعادل فى تكوينه، لأن فى التغير السابق (OH^-)، (H_3O^+) تماما متزن مع بعضه. فلو أزحنا واحد منهما سيحدث تغير فى مثل هذا النظام ويحدث خلل إما حدوث للوسط حمضى أو قاعدى. هذا التغير الناتج خلال هذه الظاهرة

تسمى بتحلل الملح salt hydrolysis إذا يمكن تعريف تحلل الملح بالآتى. بأنه ناتج عن الكاتيون أو الأنيون للملح عندما يتفاعل مع الماء (المذيب) ليعطى إما وسط حمض أو قاعدى. ولشرح هذا الموضوع فإنه يجب التعرض لأربع حالات:

1- أملاح ناتجة عن حمض قوى وقاعدة ضعيفة:

كلوريد الحديديك، كلوريد الأمونيوم، كبريتات النحاس. نجد أن الحمض قوى وقاعدته المقترنة ضعيفة، والحمض القوى يميل الى إعطاء عدد من البروتونات، بينما القاعدة المقترنة تميل الى اكتساب الناتج "ضعيفة" ويكون ناتج الاتزان الأيون للماء وجود أيون (H^+) بكمية. مثل هذه الأملاح لهذا تعطى محاليل حمضية.

فمثلا كلوريد الأمونيوم الذى يتكون من كمية مكافئة ومتعادلة لحمض قوى (HCl) وقاعدة ضعيفة (NH_4OH) ففى وجود الماء فإن الملح سوف يتأين كاملا الى (NH_4^+ and Cl^-):

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$

وبأن القاعدة المقترنة Cl^- للحمض القوى HCl ضعيفة بينما الحمض المقترن الكاتيون NH_4^+ للقاعدة الضعيفة NH_4OH قوية فإن الأيونين يتفاعلان مع الماء ليعطيا:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

$$Cl^- + H_2O \rightleftharpoons HCl + OH^-$$

لذا نلاحظ أن الحمض المقترن الكاتيون (NH_4^+) قوى يعتبر محدود والبروتون المشارك سوف ينتقل الى الوسط ويرتبط بالماء بعدد كاف ليكون أيون الهيدرونيوم (H_3O^+). وأن القاعدة المقترنة الأيون ضعيف. وهذا ظاهر من الميل الضعيف له لكسب بروتونات عند أى مدى. وبالتالى فإن المحلول سوف يكتسب الصفة الحمضية لوجود أيون الهيدرونيوم المساهم من التفاعل (1).

ثابت التحلل: Hydrolysis constant

التحلل لكلوريد الأمونيوم أيضا يمكن تمثيله بالمعادلة:

$$NH_4^+ + 2H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H_3O^+$$

or simply

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

$$\frac{[H^+][NH_4OH]}{[NH_4^+]} = K_H \quad (H_2O \text{ being constant}) \qquad -1$$

ويعرف (K_H) بثابت التحلل وفى الشكل العام لتحلل الملح (AB)

$$K_H = \frac{[H^+][BOH]}{[B^+]} \qquad -2$$

وللتمثيل الأدق فإن قيمة النشاطية يجب إدخالها فى المعادلة السابقة لقانون فعل الكتلة

$$K_H = \frac{{}^a[H^+] \times {}^a[BOH]}{{}^a[B^+]} \qquad -3$$

كما أن النشاطية (a) عبارة عن ناتج التركيز (c) ومعامل النشاطية (f) أى أن

$$K_H = \frac{{}^aH^+ \times {}^aBOH}{{}^aB^+} \cdot \frac{{}^fH^+ \times {}^fBOH}{{}^fB^+} \qquad -4$$

وبالنسبة للمحاليل المخففة حيث أن القوه الأيونيه ضعيفة جداً، f_{BOH} تصل للوحدة وكذلك أيضا النسبة f_{H^+}/f_{B^+} وفى المعادلة (4) سوف تختزل وتصل الى :

$$K_H = \frac{{}^cH^+ \times {}^cBOH}{{}^cB^+} \qquad -5$$

والمعادلة الأخيرة (5) تطبيق على المحاليل المخففة.

العلاقة بين (K_H, K_W and K_B) **Relation between K_H, K_W and K**

من الواجب أن نلاحظ عند حالة الاتزان للتفاعل المتحلل، فإنه يوجد اتزانين فى المحلول وهما.

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-, \quad H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة على الأول
$$K_B = \frac{(NH_4^+)(OH^+)}{(NH_4OH)}$$

وعلى الثانى $(H^+)(OH^-) = K_W$ حيث أن (K_B) و (K_W) هما ثابتى التأين للقاعدة والماء على التوالى. وبقسمة المعادلة الثانية على الأولى نحصل على :

$$\frac{K_w}{K_B} = \frac{(H^+)\times(OH^-)}{(NH_4^+)} \times \frac{(NH_4OH)}{(OH^-)} = \frac{(H^+)(NH_4OH)}{(NH_4^+)} = K_H$$

or $$\frac{K_w}{K_B} = K_H$$

إذا ثابت التحلل (K_H) للملح يتغير عكسيا مع ثابت التفكك K_B للقاعدة ولهذا فإن القاعدة الضعيفة لها أعلى ثابت تحلل للملح.

العلاقة بين ثابت التحلل ودرجة التحلل

Relation between hydrolysis constant and degree of hydrolysis

درجة التفكك يمكن التعبير عنها بمدى سريان التحلل ويمكن أن تعين بالكسر المول للملح عند وصوله الى حالة الاتزان، ونرمز له بالرمز (h). نفترض مبدئيا واحد مول من ملح يتفكك فى حجم (V) لتر، (h) هى درجة التفكك. فعند حالة الاتزان نجد أن $(\frac{1-h}{v})$، الكتلة النشطة للملح الغير متأين، $(\frac{h}{v})$ هى الكتلة النشطة للحمض الحر والقاعدة. أما الكتلة النشطة للماء تؤخذ ثابتة، ولهذا فإن قانون فعل الكتلة:

$$K_h = \left(\frac{(\frac{h}{v}) \times (\frac{h}{v})}{(\frac{1-h}{v})}\right) = \frac{h^2}{(1-h)v} = K_h$$

وحيث أن (h) صغيرة جدا والقيمة (1-h) يمكن اعتبارها مساوية للوحدة والقانون يختزل الى:

$$K_h \times V = h^2 \qquad \text{or} \qquad h = \sqrt{K_h \times V}$$

أى أن درجة التحلل تتناسب طرديا مع مربع الجذر التربيعى للتخفيف. بأخذ المعادلة $K_H = \frac{K_w}{K_B}$ نحصل على:-

$$h = \sqrt{\frac{K_w V}{K_B}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_B C}}$$

حيث (C) التركيز الإبتدائى.

حساب تركيز أيون الأيدروجين

Calculation of hydrogen ion concentration

تركيز أيون الأيدروجين فى هذه الحالة هو $(\frac{h}{v})$ أى أن:

$$H^+ = \frac{h}{v} = hc = H^+$$

باستبدال قيمة (h) من المعادلة (5)

$$H^+ = \frac{1}{v}\sqrt{\frac{K_wV}{K_b}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_bV}} = \sqrt{\frac{K_wC}{K_b}}$$

$$-\log H^+ = -\tfrac{1}{2}\log K_w - \tfrac{1}{2}\log C \mp \tfrac{1}{2}\log K_B$$

$$pH^+ = \tfrac{1}{2}pK_w - \tfrac{1}{2}pK_b + \tfrac{1}{2}\log C$$

$$= 7 - \tfrac{1}{2}pK_B + \tfrac{1}{2}\log C$$

ففى هذه الحاله نبرهن أن pH دائما أقل من (7). ومحلول الملح للحمض القوى والقاعدة الضعيفة حمضى الوسط.

مثال: أحسب قيمة الأس الأيدروجينى لمحلول تركيزه 0.15 مول من كلوريد الأمونيوم. علما بأن ثابت التفكك 1.8×10^{-5}.

$$pH^+ = \tfrac{1}{2}pK_B + \tfrac{1}{2}pK_w + \tfrac{1}{2}\log C$$

$$\log C = \log(0.15) = -0.8239,\ pK_w = \log K_w = 14$$

$$pK_B = -\log K_B = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.757$$

$$pH = 7 - 2.3785 + 0.4119 = 5.0334$$

أملاح لها صفة الحمضية الضعيفة والقاعدة القوية

Salts of weak acids and strong base

كربونات الصوديوم، خلات الصوديوم، سيانيد الصوديوم ناتجة عن تركيبة من حمض ضعيف ليعطى وقاعدة قوية. فنجد أن الحمض ضعيف ومقترن بقاعدة قوية وبالتالى بأن الحمض له ميل ضعيف بروتون بتفاعله مع الماء، بينما القاعدة المقترنة القوية لها القدرة لاكتساب عدد كبير للبروتون من الماء. هذا الاعتلال يعطى الاتزان العادى فى الماء، حيث يتأين أكثر ليعوض اتزانه مما يؤدى الى زيادة لأيون (OH^-) فى المحلول. وبالتالى يصبح المحلول قلوى الوسط (قاعدى). اعتبر سيانيد الصوديوم كمثال الذى يتكون ملحة

من حمض ضعيف (HCN) وقاعدة قوية (NaOH)، والحمض الضعيف هنا ميله ضعيف ليعطى بروتون فى المحلول والاتزان هو:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad -1$$

$$CN^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HCN + H_2O \qquad -2$$

إذا القاعدة القوية المقترنة للأيون (CN) قوى الميـل لتثبيـت الـبروتون والاتـزان فـى المعادلة (1) سيتحرك فى الاتجاه اليمين لإنتاج كمية كبيرة من أيون الهيدرونيوم (H_3O^+) وأيون (OH^-). ثم يتفاعل أيون (H_3O^+) مع (CN^-) طبقا للمعادلة (2) مما يؤدى الى بناء (OH^-) فى تفاعلات متوالية حتـى الوصـول إلى الاتـزان، بحيـث يصبـح معـدل التفـاعل الانعكاسي مساويا لمعدل التحلل.

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

وطبقا لقانون فعل الكتلة على هذا الاتزان:

$$\frac{(HCN)(OH^-)}{(CN)^-(H_2O)} = K_H$$

وحيث أن (H_2O) ثابتة

$$K_H = \frac{(HCN)(OH^-)}{(CN)^-}$$

العلاقة بين K_H, K_W and K_A: Relation between K_H, K_W and K_A

التفاعل العام لتحلل الملح (BA) للقاعدة القوية والحمض الضعيف هو:

$$B^+ + A^- + H_2O \rightleftharpoons B^+ + OH^- + HA$$

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HA$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة :-

$$\frac{(HA)(OH^-)}{(A^-)(H_2O)} = K_H$$

مع ثبات تركيز الماء

$$\frac{(HA)(OH^-)}{(A^-)} = K_H$$

ومن ثابت التأين للحمض (HA)

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$\frac{(H^+)(A^-)}{(HA)} = K_A,$$

كما أن الحاصل الأيونى للماء هو

$$(H^+)(OH^-) = K_w$$

وبقسمة (2) على (3) نحصل على:

$$\frac{K_w}{K_A} = \frac{(H^+)(OH^-)x(HA)}{(H^+)(A)} = \frac{(OH^-)x(HA)}{(A)} = K_H$$

∴ فإن ثابت التحلل (K_H) للملح يتناسب عكسيا لثابت التفكك (K_A) للحمض.

العلاقة بين ثابت التحلل ودرجة التحلل:

Relation between hydrolysis constant and degree of hydrolysis

نفرض أخذ واحد مول من الملح المذاب فى (V) لتر، (h) هى درجة التحلل فإن:

$$K_H = \frac{(HA)(OH^-)}{(A^-)} = \frac{h/V \times h/V}{\left(\frac{1-h}{V}\right)} = \frac{h^2}{(1-h)V}$$

وحيث (h) صغيره جدا فإن:

$$K_H = \frac{h^2}{V} \quad \text{or} \quad h = \sqrt{K_H V}$$

ومن المعادلة رقم (5) السابقة

$$h = \sqrt{\frac{K_w V}{K_A}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_A C}}$$

حيث (C) التركيز الابتدائى للملح.

حساب تركيز أيون الأيدروجين:

Calculation of hydrogen ion concentration

تركيز أيون الأيدروجين فى المحلول المائى لسيايند الصوديوم. لملح ضعيف الحمضيه قوى القاعدية. فطبقا للتحلل يمكن حسابه كالآتى:

$$(H^+) = \frac{K_w}{(OH^-)} \quad \text{and} \quad (OH^-) = \frac{K_w}{(H^+)}$$

$$\because\ H^+ = \frac{K_w}{C},\ \text{But}\quad h = \sqrt{\frac{K_w}{K_A C}}$$

$$\therefore\ H^+ = \frac{K_w}{C}\sqrt{\frac{K_A C}{K_w}} = \sqrt{\frac{K_w K_A}{C}}$$

نأخذ اللوغاريتم والتعديل نحصل على:

$$-\log(H^+) = -\tfrac{1}{2}\log K_w - \tfrac{1}{2}\log K_A + \tfrac{1}{2}\log C$$

$$pH = 7 + \tfrac{1}{2}pK_A + \tfrac{1}{2}\log C$$

وفى هذه الحالة نبرهن أن pH يجب أن تكون أكبر من 7. وبالتالى فإن الحمض الضعيف الناتج من الملح مع القاعدة القوية يكون المحلول قاعدى.

مثال: أحسب قيمة pH لمحلول من خلات الأمونيوم علما بأن

$$K_w = 1 \times 10^{-14},\quad K_A = 1.75 \times 10^{-5},\ K_B = 1.8 \times 10^{-5}$$

بتطبيق المعادلة السابقة

$$pH = 7 + \tfrac{1}{2}pK_A + \tfrac{1}{2}\log C$$

$$pH = 7 + 2.3785 - 2.2722 = 7.1063$$

$$\therefore\ pK_B = C = -\log(OH)$$

تحلل الأملاح ضعيفة القاعدية والحمض:

خلات الأمونيوم، كربونات الأمونيوم. كلا من القاعدة والحمض ضعيفة والقواعد والأحماض المقترنة قوية وتفاعله مع الماء يمكن إدراكه، ولهذا يعتبر التحلل فى المحاليل المائية والمحاليل المطلقة الطبيعية تعتمد على التحليل النسبى للأيونين. ولو أنهما تفاعلا بنفس القدر فإن المحلول يكون متعادل. ولو أن الكاتيون تفاعل بشكل أكبر فإن المحلول سيكون حامضى نسبيا والعكس بالنسبة للقاعدى.

ففى حالة خلات الأمونيوم فإن التحلل هو:

1- $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3$

2- $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$ الأنيونية

كما أن الحامض الكاتيونى المقترن للقاعدة الضعيفة والقاعدة الأيونية المقترنة للحمض الضعيف كلاهما متساويان فى القوة. وأن التفاعليين يسيران على نفس القدر والاتزان

الأيونى للماء لا يتغير. ولهذا فإن التحلل لها سيؤدى الى وسط متعادل بالرغم من تحلل الملح فى المحلول.

ثابت التحلل Hydrolysis constant

تحلل خلات الأمونيوم يمكن تمثيله كالآتى:

$$NH_4^+ + CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_4OH$$

وبتطبيق قانون الكتلة على هذا الاتزان

$$\frac{(CH_3COOH)(NH_4OH)}{(NH_4)^+(CH_3COO)^-} = K_H$$

العلاقة بين K_H, K_W, K_A and K_B

Relation between K_H, K_W, K_A and K_B

الاتزان الآتى لكل الجزيئات هو:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^- + OH^-$$

-1 $$H_2O \rightleftharpoons HO^- + H^+$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة

-2 $$\frac{(CH_3COO)^-(H)^+}{(CH_3COOH)} = K_A$$

-3 $$\frac{(NH_4)^+(OH^-)}{(NH_4OH)} = K_B$$

-4 $$(H^+)(OH^-) = K_W$$

بقسمة 4 على 2 وعلى 3

$$\frac{K_w}{K_A.K_B} = \frac{(H^+)(OH^-)(CH_3COOH)(NH_4OH)}{(CH_3COO^-)(H^+)(NH_4^+)(OH^-)} = K_H$$

$$\frac{K_w}{K_A.K_B} = K_H$$

فلو فرضنا مبدئيا واحد جرام مول للملح أذيب فى (V) لتر ← → أن (h) هى درجة التحلل. ففى هذه الحالة:

$$K_H = \frac{(CH_3COOH)(NH_4OH)}{(CH_3COO^-)(NH_4^+)} = \frac{h/V \times h/V}{(\frac{1-h}{V})(\frac{1-h}{V})} = \frac{h^2}{(1-h)^2}$$

وحيث أن (h) تكون صغيرة فإن (1-h) يمكن اعتبارها مساوية للوحدة

$$\therefore \quad K_H = h^2 \quad \therefore \; h = \sqrt{K_H} = \sqrt{\frac{K_w}{K_A . K_B}}$$

حساب تركيز أيون الأيدروجين

Calculation of hydrogen ion concentration

يمكن حساب تركيز أيون الأيدروجين من هذا التفاعل:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$\therefore \quad K_A = \frac{(CH_3COO)^-(H^+)}{CH_3COOH} \quad \therefore \; H^+ = K_A \frac{CH_3COOH}{CH_3COO^-}$$

$$= K_A \frac{h/V}{\frac{1-h}{V}} \qquad = K_A \frac{h}{1-h}$$

وبإهمال قيمه (h) فإن $(H^+ = K_A.h)$. وباستبدال قيمة (h) من المعادلة (4):

$$\therefore \; H^+ = K_A \sqrt{\frac{K_w}{K_A . K_B}} \qquad = \sqrt{\frac{K_w K_A}{K_B}}$$

بأخذ لوغاريتم الحدود

$$-\log H^+ = -\tfrac{1}{2}\log K_w - \tfrac{1}{2}\log K_A + \tfrac{1}{2}\log K_B$$

فلو أن $pK_A = pK_B$ فإننا نحصل على

$$-\log H^+ = -\log K_w$$

$$pH = \tfrac{1}{2}\, pK_w = 7$$

∴ المحلول فى هذه الحالة يكون متعادل خلال عملية التحلل.

أملاح قوية الحمضية قوية القاعدية: Salt of strong acid and base

فى هذه الحالة من الأملاح الحمض المقترن للقاعدة والقاعدة المقترنة للحمض كلاهما ضعيف، وليس لها ميل لكل منها لإعطاء بروتون أو اكتساب بروتون فى المحلول. وليس هناك تفاعل ذات قيمة مع الماء وأن الاتزان الأيونى للماء ($2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$) غير موجود. لذلك محاليل هذه الأملاح كلوريد الصوديوم، كلوريد البوتاسيوم، نترات البوتاسيوم، كبريتات الصوديوم تكون متعادلة.

تعيين درجة التحلل: Determination of degree of hydrolysis

من المعلوم بأنه توجد علاقة تربط درجة التحلل والحاصل الأيونى للماء، وثابت التفكك للحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفة للملح ويمكن تلخيص العلاقات كما يلى:

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_B \times C}} \quad \text{(strong acid \& weak base)}$$

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_A C}} \quad \text{(weak acid \& strong base)}$$

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_A . K_B}} \quad \text{(weak acid \& weak base)}$$

فلو أن كل من K_w، K_A، K_B معلومة فإنه يمكن حساب درجة التحلل. وأنه يجب أن نلاحظ درجة التحلل فى حالة الملح للحمض الضعيف والقاعدة الضعيفة لا يعتمد على التركيز، وفى هذه الحالة قيمة (h) ليست صغيرة، والقيمة (1-h) لا يمكن أخذها مساوية للوحدة أو إهمالها. وأن العلاقة يمكن اعتبارها على هذه الصورة

$$\frac{h^2}{(1-h)^2} = \frac{K_w}{K_A . K_B}$$

لذا فإن هذه الطريقة الدقيقة لحساب درجة التحلل تستخدم فى الشغل الحديث.

مثال: أحسب النسبة المئوية لتحلل سيانيد الصوديوم فى محلول عيارى $\frac{N}{80}$. علما بأن ثابت التفكك لسيانيد الصوديوم 1.3×10^{-5} و الحاصل الأيونى للماء 10^{-14}

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_A C}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \times 80}{1.3 \times 10^{-9}}} = \sqrt{6.15 \times 10^{-4}}$$

$= 2.48 \times 10^{-2}$

∴ درجة نسبة التحلل للملح هى (2.48٪)

مثال: أحسب ثابت التحلل ودرجة التحلل لكلوريد الأمونيوم فـى محلـول تركـيزه 0.01 مـولار علمـا بـأن الحاصـل الأيونـى للمـاء = 10^{-14}، ثابت التفكـك للقـاعدة = $108\times 10^{-5} = K_B$ الملح الموجود قاعدة ضعيفة، حمض قوى

$$h = \sqrt{\frac{K}{K_B C}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5} \times 0.01}} = \sqrt{5.5 \times 10^{-7}}$$
$$= 7.4 \times 10^{-4}$$

مثال: أحسب درجة التحلل لخلات الأمونيوم لو علم أن ثابت التفكك لهيدروكسيد الأمونيوم 1.8×10^{-5}. وحمض الخليك 1.8×10^{-5}، والماء = 10^{-14} من المعلوم أن هذا الملح ضعيف الحمض والقاعدة

$$K_H = \sqrt{\frac{K_w}{K_A . K_B}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5} \times 1.8 \times 10^{-5}}} = \frac{h^2}{(1-h)^2}$$

$$\left(\frac{h}{(1-h)}\right) = \frac{10^{-2}}{1.8} = \frac{1}{180}$$

$$180\, h = 1 - h \quad \therefore h = \frac{1}{181} = 5.52 \times 10^{-3}$$

2- من قياسات الإتصالية **2- From conductivity measurements**

لتعيين درجة التحلل للملح بواسطة طريقة الإتصالية، يوجد ثلاثة قياسات مختلفة لازمة للاتصالية وهى:

1- مكافئ الإتصالية λ_v للمحلول عند تخفيف معلوم (V).

2- مكافئ الإتصالية لحمض قوى أو قاعدة عند تخفيف مالا نهائى (λ_∞).

3- مكافئ الإتصالية لمحلول ملح فى وجود زيادة من حمض ضعيف أو قاعدة فلو أن λ_v هى قيمة القياسات للإتصالية لمول الملح عند الوصول الى حالة الاتزان بمعنى لايحدث تحلل لوجود زيادة من حمض أو قاعدة حرة ضعيفة تمنع التحلل للملح ويختزله الى الصفر تقريبا ونعتبر تحلل الملح الناتج عن حمض قوى وقاعدة ضعيفة

$$B^+ + H_2O \rightleftharpoons BOH + H^+$$

فإن مكافئ الإتصالية (λ_v) ناتج عن أيون الأيدروجين (H^+) ، (B^+) فقط، ومن الملاحظ أن (BOH) ضعيفة جدا وليس لها تأثير على الإتصالية. فلو أن (h) هى درجة التحلل بأخذ واحد جرام مكافئ مذاب فى حجم (V) لذا وأن القيمة المتبقية هى (1-h).

$\therefore$ Conductivity due to H^+ ions = h λ_∞

Conductivity due to B^+ ions = (1-λ) λ_v

or $$\lambda_v = (1 - h)\,\lambda_v + \lambda\lambda_\infty$$

or $$h(\lambda_\infty - \lambda_v) = \lambda_v - \lambda_{v'}$$

وجد أن

$$h = \frac{\lambda_v - \lambda_{v'}}{\lambda_\infty - \lambda_{v'}}$$

مثال: مكافئ الإتصالية لمحلول من هيدروكلوريد الأنيلين وجد 144 م عند درجة 25 م وتخفيف معلوم، وفى وجود زيادة من الأنيلين فإن قيمة الإتصالية وجدت 103.6 ولو أن λ_∞ لحمض الهيدروكلوريك هى 383. إحسب قيمة التحلل.

$$\lambda_\infty = 383, \quad \lambda_v = 144 \text{ and } \quad \lambda_{v'} = 103.6$$

وبالتطبيق فى المعادلة

$$h = \frac{\lambda_o - \lambda_v}{\lambda_\infty - \lambda_v} = \frac{144 - 103.6}{383 - 103.6} = 0.1445$$

إذا درجة التفكك ٪ 14.45 .

3- Farmer`s distribution method — 3- طريقة التوزيع لفارمر

هذه الطريقة تستخدم لتعيين درجة التحلل فى حالة عندما يكون أحد مكونات الملح قاعدة ضعيفة أو حمض ضعيف يذوب فى السائل وأنه لا يمتزج بالماء بينما الملح نفسه والمكون الآخر لا يذوب فى هذا السائل. ولنأخذ لهذه الحالة هيدروكلوريد الأنيلين. الأنيلين يعتبر الشق القاعدى الحر يذوب فى البنزين بينما الملح المكون من الأنيلين وحمض الأيدروكلوريك لا يذوب فى البنزين ولا يمتزج مع الماء مع أن الحمض يذوب فى الماء.

ولتعيين درجة التحلل. يرج وزن معلوم مع الماء والبنزين ثم يعين وزن الإنيلين الموجود فى سطح البنزين. بإمرار حمض الهيدروكلوريك الجاف ثم يوزن الملح المتكون (hydrochloride formed). الوزن فى السطح المائى يمكن حسابه لو عرفت نسبه التوزيع. للأنيلين بين الماء والبنزين، وهذه تجربة منفصلة يمكن معرفتها من قانون التوزيع. ومن معرفة وزن الأنيلين فى الوسط المائى، فإنه يمكن حساب التحلل.

∴ مجموع الأنيلين الحر = الأنيلين فى البنزين + الأنيلين فى الماء

وتركيز حمض الأيدروكلوريك الحر يأخذ نفس التركيز بالجرام مول/ لتر، ويكون تركيز الملح الغير متحلل هو (التركيز الابتدائى–التركيز المتحلل)

$$\text{Now - } K_H = \frac{\text{free acid x free base}}{\text{unhydrolysed salt}}$$

وبمعرفة K_H، h يمكن حسابها لأن

$$K_H = \frac{h^2}{(1-h)V}$$

مثال: وجد أن معامل التجزئة للأنيلين بين البنزين والماء هو 10.1 أحسب ثابت التحلل، ودرجة التحلل للملح (هيدروكلوريد الأنيلين)، 0.9969 جرام مول فى 1000 مل من ماء عندما رجت مع 60 مل من البنزين أعطت 6.223×10^{-4} جرام مول للأنيلين هيدروكلوريد من 50 مل من البنزين (سطح البنزين).

0.0006223 gm mol. analine hydrochloride

= 0.0006223 gm mole aniline

هذه القيمة أعطيت من 50 مل من البنزين (سطح البنزين)

$$\therefore \text{ 1000 c.c benzene layer would contain} = \frac{0.0006223 \times 1000}{50}$$

= 0.012440 gm mol aniline

Partition coefficient = 10.1

$$\therefore \quad \frac{0.012446}{\text{Aniline/water}} = 10.1$$

$$\text{Aniline in water} = \frac{0.012446}{10.1} = 0.001233 \text{ gm mol/litre}$$

وبما ان التركيز الابتدائى للملح (هيدروكلوريد الانيلين) فكان 9.969×10^{-2} مول/لتر هذا الجزء من هذا الملح سيحدث له تحلل وكسر للأنيلين وينتقل إلى سطح البنزين

60 c.c of the benzene layer contain $\frac{0.0006223 \times 60}{50}$

$= 0.0007468$ gm mol of aniline

$\therefore$ Total free aniline $=$ aniline in benzene + in water

$= 0.0007488 + 0.001233$

$= 0.001979$ gm mol.

حمض الايدروكلوريك الحر يأخذ أيضا نفس التركيز للملح وهو 0.01979 جرام مول

concentration of unhydrolysed salt = initial conc. - hydro. Conc.

$= 0.09969 - 0.001979 = 0.09771$ gm mol

$$\text{Now } K_H = \frac{\text{Free acid x free base}}{\text{unhydrolysed salt}} = \frac{0.001223 \times 0.001979}{0.09771}$$

$$= 2.48 \times 10^{-5}$$

ولحساب درجة التحلل سنأخذ هذه العلاقة مع اعتبار (h) صغيرة جدا

$$K_H = \frac{h^2}{(1-h)V} = \frac{h^2}{V} = h^2C$$

$$2.48 \times 10^{-5} = h^2 \times 0.09969$$

$$\therefore \quad h = \sqrt{\frac{2.48 \times 10^{-5}}{0.09969}}$$

$$= 0.01574$$

$\therefore$ النسبة المئوية للتحلل 1.574٪ .

4– من درجة الانخفاض فى نقطة التجمد:

4- From the depression of freezing point

يعتمد الانخفاض فى نقطة التجمد على عدد الجزيئات الموجودة، فعند زيـادة عـدد الجزيئات الناتجة عن التأين أو التحلل، فإن درجـة التجمـد الظاهريـة تصبـح أكـبر مـن القيمة المطلوبة.

(BA) ملح مكون من قاعدة ضعيفة وحمض قوى، والاتزان المقترح هو:

$$B^{+} + H_2O \rightleftharpoons BOH + H^{+}$$

بإهمال جزئ الماء ومن هنا نلاحظ أنه كلما استهلك جزئ من (B^+). نجد تولد واحد أيون من (H^+) وجزئ من (BOH). ولو أن (h) قيمة درجة التحلل ولنبدأ بواحـد جـرام مول من الملح. وبعد التحلل فـإن عـدد الجزيئـات بعـد التحلـل هـى (1+h). ولنعتـبر (i) معامل فانت هوف للحمض والملح. كما أن الجزيئات الغير متأينة للقاعدة الضعيفة لاتؤثـر على الانخفاض وبالتالى:

$$\frac{\text{Observed depression}}{\text{Normal depression}} = (i + h)$$

وجدت هذه الطريقة تعطى نتائج عندما تكون عملية التحلل بكثرة بقدر كاف، ولهذا فإن قيمة (i+h) مختلفة تماما عن (i).

5- طريقة أيون الأيدروجين — 5- From hydrogen ion method

يوجد علاقة بين تركيز أيون الأيدروجين ودرجة التفكك كما يلى:

$H^{+} = hc$ strong acid, weak base

$H^{+} = \frac{K_W}{hc}$ weak acid, strong base

$H = K_A \times h$ weak acid, weak base

وعلى العموم فإن تركيز أيون الأيدروجين، ربما يمكن تعيينه بواسـطة القـوة الدافعـة الكهربية (E.M.F) أو باستخدام أدله. (المعايرة المباشرة).

من المعلوم أن المحلول الاليكتروليتي القوي هو الذي يتأين كاملا في المحلول المائي . فمثلا لو وجد محلول تركيزه 0.1 مولار من كلوريد الصوديوم ، فإن المحلول يحتوي علي أيونات من الصوديوم تركيزها 0.1 مولار ، وبنفس التركيز من الكلوريـد . وعلـى العكـس بالنسبة للمحاليل الاليكتروليتية الضعيفة . فإن تأينها ي المحلول ضعيف ولا يتأين كاملا في المحلول المائي ، وتوجد الجزيئات كما هي متزنـة مـع أيوناتـها في المحلـول المـائي . ويمكن تمثيل ذلك كما يلي :

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H_3O^{+} + CH_3COO^{-}$$

ويكون ثابت الإتزان

$$K = \frac{(H_3O^+)(CH_3COO^-)}{(CH_3COOH)(H_2O)}$$

فمن المعلوم أنه في المحاليل المخففة جدا يلاحظ أن جزئ الماء يعتبر ثابت (ملاحظة عدد جزيئات الماء التي تدخل لتكوين مجموعة الهيدرونيوم H_3O^+ تقريبا 0.001 مول في اللتر لمحلول 0.1 مولن حمض الخليك) وهذا يعني أنــه صغير جـدا بالمقارنـة مـع عـدد جزيئات الماء الموجودة والتي تعتبر 55.5 مول في اللتر وعليه نلاحظ :

$$\frac{(H_3O^+)(CH_3COO^-)}{(CH_3COOH)} = K\ (H_2O)\ K_a$$

والرمز (Ka) دائما ما يعتبر بثابت التفكك للحمض ، والمعادلة المقابلة البسيطة هي

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

ويكون ثابت الإتزان

$$\frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = Ka$$

مثال : احسب ثابت الاتزان لمحلـول مـن حمـض الخليـك تركـيزه 0.1 مـولار إذا كانت نسبة التأين 1.34٪ عند 25°م .

$$\begin{array}{ccc} CH_3COOH & \rightleftharpoons & CH_3COO^- + H^+ \\ 1-\alpha & & \alpha \qquad \alpha \end{array}$$

$$(0.1 - 0.0134 \times 0.1) \rightleftharpoons 0.0134 \times 0.1 + 0.0134 \times 0.1$$

$$\frac{(0.0134)^2(0.1)^2}{(0.0987)} = 1.819 \times 10^{-5}$$

مثال : احسب تركيز الأيونات في محلول من 1 مولار من حمض الخليط إذا علم أن ثابت الاتزان هو 1.819×10^{-5}.

الحلــــ

من المعادلة

$$\begin{array}{ccc} CH_3COOH & \rightleftharpoons & CH_3COO^- + H^+ \\ (1-\alpha)M & & \alpha M \qquad \alpha M \end{array}$$

$$K_a = \frac{\alpha^2}{(a-\alpha)} = 1.819 \times 10^{-5}$$

أي أن

$$\alpha^2 + \alpha\,(1.819 \times 10^{-5}) - 1.819 \times 10^{-5} = 0$$

وبأخذ المعادلة التربيعية

$$X = -b \pm \sqrt{\frac{b^2 - 4aC}{2a}}$$

وبالتعويض نجد أن :

$$\alpha = 4.274 \times 10^{-3} = M$$

أي أن تركيز كل من الخلات والأيدروجين هو 4.274×10^{-3} مولار وعليه فإن تركيز الحمض غير المتفكك هو :−

$$CH_3COOH = (1-\alpha)\,(1 - 4.274 \times 10^{-3}) = 0.9957\ M$$

ومن الملاحظ أن قيمة (α) يمكن أخذها مباشرة من المعادلة الآتية حيث أن نسبة التحلل ضعيفة جدا ويمكن اهمالها كما يلي :−

$$1.819 \times 10^{-5} = \frac{\alpha^2}{(a-\alpha)}$$

$$\therefore \quad \alpha = 4.2649 \times 10^{-3}\ M$$

وبالتالي يمكن إيجاد نسبة الحمض المتبقي بناءا علي قيمة (α) كما سبق شرحه .

مثال : احسب تركيز كل من الأيونات الموجودة في محلول مكون بواسطة تخفيف 0.1 مولار من HCl و 0.5 مولار من خلات الصوديوم في لتر واحد ..

الحل

عملية التأين

	CH_3COOH	$\rightleftharpoons$	H^+	+	CH_3COO^-
	−		0.1 M		0.5 M
بعد عملية التأين	0.10		-		0.4 M
عند الاتزان	(0.1−y) M		yM		(0.4 + y) M

حيث عند إضافة محلول من (HCl) فإن قيمة مساوية من الخلات سوف تتحول الي حمض .

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][0.4]}{[0.1]}$$

$$\therefore \quad H^+ = 4.5 \times 10^{-6}\,M$$

وهذه القيمة صغيرة جدا وبناءا عليه فإن تركيز كل من الخلات والحمض علي التوالي هما 0.4 مولار ، 0.1 مولار .

المحاليل المنظمة

في بعض الأحيان وبالأخص في الكيمياء التحليلية يعزي الي ان يكون المحلول ثـابت الأس الأيدروجيني . وأيضا المطلوب وجود محلول ثابت الأس الأيدروجيني ويكون محضر جاهز للحصول عليه في أي وقت ، وفي بعض الأحيـان تحضيرهـا أفضـل مـن تحضيرهـا لوقت الحاجة حيث ان المحلول يمكن أن يكشف فيتصل بالهواء وتحـدث عمليـة إذابـة لثاني اكسيد الكربون فتزيد من قيمة الأس الأيدروجين ، أو تحدث عمليـة إذابـة لبعـض مكونات الإناء في المحلول وأيضا يحدث تغـير في الأس الأيدروجيـني ، والمحلـول المنظـم يعزي عليه ثبات مثل هذه المحاليل عند إضافة كمية صغيرة من حمض او قاعدة .

ويتكون المحلول المنظم أساسا على تركيز عـال نسـبيا مـن حمـض وقاعدتـه . مثـلا حمض الخليك وخلات الصوديوم وكلاهما (1) مولار .

$$\begin{array}{ccccc} CH_3COOH & \rightleftharpoons & H^+ & + & CH_3COO^- \\ 1.0\,M & & ? & & 1.0\,M \end{array}$$

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$K^+ = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$PH = \log H^+ \qquad \therefore \quad pH = 4.74$$

وبالنسبة لـ [pK] للمحلول الاليكـتروليتي الضعيـف يمكـن إيجـاده بنفـس الطريقـة المماثلة للأس الأيدروجيني .

$$pK_a = -\log K_a$$

ومن الملاحظ أن pKa = pH لمحلول حمضي ضعيف والذي تركيزه الأنيوني هو نفس تركيز الحمض غير المتفكك .

ومما سبق يمكن أن نسوق هذا التعريف المحلول المنظم هو المحلول الذي يجعل تركيز أيون الأيدروجين ثابت في المحلول .

مثال : احسب الأس الأيدروجيني عند إضافة 0.01 مولار من HCl الي واحد لتر من محلول ، أيضا حساب الأس الأيدروجيني عند إضافة 0.0 مولار من NaOH . إذا علم أن المحلول المنظم الأس الأيدروجيني (pH = 4.744) وثابت التفكك لحمض الخليك 1.82×10^{-5}.

الحل

من المعلوم عند إضافة كمية من HCl بتركيز معين الي المحلول فإنه سوف يغير او يحول كمية مماثلة من الخلات الي الحمض .

	CH_3COOH	$\rightleftharpoons$	H^+	+	CH_3COO^-
	1.0 M		1.82×10^{-5}	+	1.00 M
بعد الاضافة	1.01		?		0.99 M

$$= \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.82 \times 10^{-5}$$

وبالتعويض

$$= \frac{(H^+) \times (0.99)}{1.01} = 1.82 \times 10^{-5}$$

$$\therefore H^+ = 1.856 \times 10^{-5}$$

$$\therefore pH = 4.731$$

$$\therefore pH = \text{Changed} = 4.7399 - 4.731 = 8.9 \times 10^{-3}$$

إذا التعبير في الأس الأيدروجيني بعد إضافة HCl هو 8.9×10^{-3} وحدة فقط .

وبالنسبة لإضافة هيدروكسيد الصوديوم فيكون التغير كمية من الحمض تتحول الي خلات الصوديوم بمقدار التركيز المضاف .

	CH_3COOH	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	+	H^+
	1.0 M		1.0 M	+	1.82×10^{-5}
بعد الاضافة	0.99 M		1.01 M		?

إذا

$$1.82 \times 10^{-5} = \frac{(1.01)\times(H^+)}{0.99}$$

$$\therefore H^+ = 1.78 \times 10^{-5}$$

$$\therefore pH = 4.749$$

أى أن عند إضافة هيدروكسيد الصوديوم سيرتفع الأس الأيدروجيني من 7 الي 11.749 وحدة أي تقريبا 12 .

ويمكن إيجاد قيمة pH من قيمة pOH

$$pOH = 14 - pH$$

$$pH = 14 - pOH$$

مثال : احسب pOH لهذا المكون.

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons H_4^+ + OH^-$$

1.0	1.0	?

إذا

$$\frac{(H_4^+)(OH^-)}{(NH_3)} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$OH = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$pOH = 9.26 \quad , \quad pH = 4.74$$

كما يمكن تحضير المحلول المنظم لو أن نسبة معدل تركيز الاليكتروليت الضعيف الي تركيز الايون المشترك بنسبة (1 : 1) . هذه التقنية يمكن أن تستخدم لتحضير محلول منظم لكل من pH أو pOH مختلفين عن pK_a ، pK_b للحمض أو القاعدة . أنظر هذه المعادلة السياقية

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a$$

وبأخذ لوغاريتم المعادلة المتزنة

$$\log \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \log K_a$$

$$\text{or} \quad \log [H^+] + \log \left[\frac{A^-}{HA}\right] = \log K_a$$

وبضرب طرفي المعادلة في سالب واحد

$$-\log [H^+] - \log K_a + \log \left[\frac{A^-}{HA}\right]$$

$$pH = pKa + \log \log [H^+] + \log \left[\frac{A^-}{HA}\right]$$

وعلى العموم فإن معدل المجموعات الأيونية إلي مجموعات الجزيئية سيكون تأثيره من 10/1 وحتى 1/10 . وهذا المدى في التركي مكافئ للمدى في الأس الأيدروجيني .

$$pH = pK_a + \log = [K + \log 10^{-1}$$

$$= pK - 1$$

$$\text{or} \quad pH = pK_a + \log \frac{1}{10} = pK + 1$$

مثال : ماهو التركيز المطلوب لتحضير محلول منظم من حمض السيانيك والسيانات ليعطي أس أيدروجيني 3.5 . علما بأن ثابت التفكك للحمض 1.2×10^{-4}.

الحل

$$pH = 3.5 \qquad \therefore H^+ = 3.162 \times 10^{-4}\ M.$$

ومن المعادلة

$$HOCN \rightleftharpoons H^+ + OCH^-$$

$$? \qquad 3.162 \times 10^{-4} \qquad ?$$

$$1.2 \times 10^{-4} = \frac{3.162 \times (OCN^-)}{(HOCN)}$$

$$= \frac{1.2 \times 10^{-4}}{3.162 \times 10^{-4}} = HOCH\ \ 0.3795$$

وهذا يعنى أي محلول له معدل نسبي 0.3795 سيعطي اس أيدروجيني 3.5 . وكما ذكر في هذا الباب يمكن أخذ هذه المعادلة .

$$pH = pK_a + \log \frac{salt}{acid}$$

وهذه معادلة هيدروسون وهاسيل بالش

$$3.5 \quad = 3.92 + \log \frac{salt}{acid}$$

$$\frac{salt}{acid} = 0.380$$

مثال : ماهو الأس الأيدروجيني لمحلول مكـون مـن 100 مـل مـن (HCl) تركـيزه (0.15 M) ، 200 مل من الأنيلين تركيزه (0.2 M) بفرض أن المحلول الكلي 300 مل.

الحل

من القانون بالنسبة للحمض

$$Mole_{HCl} = \frac{ml\ of\ solution}{1000\,ml\ of\ solution} \times mole\ of\ acid$$

وبالنسبة لتركيز الأنيلين

$$Mole_{HCl} = \frac{200}{1000} \times 0.2 = 0.04\ M$$

ومن المعادلة

∴ التركيز	$C_6H_5NH_2$	+ H^+	$\rightleftharpoons$	$C_6H_5NH_3^+$
قبل الإضافة	0.04 M	0.015 M		–
بعد الإضافة	M250.0	–		0.015 M

إذا تركيز الأنيلين هيدروكلوريد بعد الإضافة في 300 مل .

$$Mole\ of\ aniline\ Hydrochloride \quad = \quad \frac{1000}{300} \times 0.015 = 0.05\ M$$

$$Mole\ of\ aniline\ Hydrochloride \quad = \quad \frac{1000}{300} \times 0.025 = 0.083\ M$$

ولهذا فإن التركيز في المحلول هو

$$\underset{0.083}{C_6H_5NH_2} + H_2O \rightleftharpoons \underset{0.05\ M}{C_6H_5NH_3^+} + OH^-$$

ومن قانون ثابت الإتزان

$$\frac{[C_6H_5NH_3^+][OH^-]}{[C_6H_5NH_2]} = 4.6 \times 10^{-10} = K$$

وبالتعويض

$$\frac{[0.05][OH^-]}{[0.083]} = 4.6 \times 10^{-10} = K$$

$$\therefore [OH^-] = 1.856 \times 10^{-5}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 9.117 =$$

$$pH = 4.882 \; [H^+] = 1.3129 \times 10^{-5}$$

مثال : أحسب pH لمحلول منظم يحتوي 0.1 مول حمض خليط ، 0.1 مول من خلات البوتاسيوم باللتر ، حيث أن ثابت التفكك للحمض 1.84×10^{-8} .

الحل

باستخدام القانون

$$pH = pK_a + \log \frac{salt}{acid}$$

إذا

$$pK_a = -\log K^a = -(1.84 \times 10^{-5}) = 4.735$$

وحيث أن تركيز الملح 0.01 مولار وتركيز الحمض 0.1 مولار إذا بالتعويض

$$pH = 4.735 + \log \frac{0.01}{0.1}$$

$$= 4.735 - 1$$

$$pH = 3.735 \quad , \quad H^+ = 1.840 \times 10^{-4}$$

مثال : خليط من 50 مل من حمض الخليك 0.2 مولار مع 50 مل من خلات الصوديوم 0.2 مولار . إحسب الأس الأيدروجيني لهذا المخلوط إذا علم أن ثابت التفكك $10^{-5} \times 1.85$.

الحل

المحلول المكلي 50 + 50 = 100 مل

إذا تركيز الحمض 0.2 / 100 ، وللملح 100/0.2 مولار

$$pH = pK_a + \log \frac{salt}{acid}$$

$$= \log \quad 1.85 \times 10^{-5} + \log \frac{0.2/100}{0.2/100}$$

$$= \log 1.85 \times 10^{-5}$$

$$pH = 4.7328$$

أسئلة

1- اشرح بالتفصيل مفهوم الأحماض والقواعد الحديثة.

2- بين كيف يمكن أن تقارن بين أحماض لويس وأحماض برونستد، مع الأمثلة.

3- أشرح أحماض وقواعد لويس، وما هى المركبات التى تتبع أحماض لويس وقواعد لويس من المركبات الآتيه مع إبداء السبب.

BF_3 : NH_3, $AlCl_3$, Ag^{+1}, F^{-1}, $SnCl_4$

4- ماذا تعرف عن التحلل بالشرح. ثم اشتق العلاقة بين ثابت التحلل، ثابت التفكك كمكون الحمض والقاعدة لكل من:

أ- ملح لحمض ضعيف وقاعدة قوية.

ب- ملح لحمض قوى وقاعدة ضعيفة.

ج- ملح لحمض وقاعدة ضعيفة.

5- إشتق العلاقة الآتية: $K_h = Kw/K_A$

إحسب الأس الأيدروجينى pH لمحلول تركيزه 0.1 مولار من ملح كلوريد الألومنيوم حيث $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$, $K_w = 10^{-14}$

6- ماذا تعرف عن درجة التحلل، وثابت التحلل إوصف طريقتين لتعيين كل منهما عمليا وحسابيا.

7- إشرح لماذا يكون محلول كبريتات النحاس حمضيا. وكلوريد الصوديوم متعادل، ثم بين بماذا تتنبأ عن محلول كلوريد الحديديك فى الماء.

8- إحسب درجة التحلل لحالات الأمونيوم إذا علم أن ثابت التفكك لهيدروكسيد الأمونيوم 1.8×10^{-5}، حمض الخليك 1.8×10^{-5}، والماء 10^{-14}.

9- بين كيف يمكنك إشتقاق هذه العلاقة $pH = ½ \log C + ½ Pk_w + ½ PK_A$.

الباب الثاني عشر

الاتزان الكيميائي
Chemical Equilibrium

في دراستنا لباب الديناميكا الحرارية نحن غالبا ما نشير الي الأنظمة وهي في حالة إتزان . ونحن نرى في أي نظام حدوث عمليات طبيعية أو كيميائية تلقائيا تؤدي الي تغير وتوصل النظام نفسه الي الحالة النهائية للإتزان . مشيرا علي عكسية المواد المتفاعلة للمواد الناتجة لحالة الاتزان . وهذه الخاصية تبين مقارنة بين هدفين نقيضين . (a) الغرض حساب حالة الطاقة الأدنى للجزيئات . (b) الدفع بقوة تجاه أعلى إنتروبي او الجزيئات المتعاقبة والغرض من هذه الدراسة والشرح النظر في حالة الاتزان الثابتة وإيجاد علاقة كمية بين تركيزات مختلف المواد الداخلة في التفاعل والمواد الناتجة من التفاعل تحت ظروف خاصة من الحرارة والضغط والتركيز عند مرحلة الوصول الي الاتزان . والمهم أيضا من هذه الدراسة تأثير مثل هذه العوامل (الظروف الخاصة) الضغط ، التركيز ، درجة الحرارة على نظام معين في حالة إتزان .

الاتزان الكيميائي والتفاعلات الانعكاسية
Reversible Reaction and Chemical Equilibria

لنتناول مناقشة التغير للحالة الطبيعية من الحالة السائلة الي الحالة البخارية وكذلك التغير للجلوكوز من الحالة الصلبة الي الحالة المذابة . يكون من الشائع العام أن مثل هذه التغيرات إنعكاسية ولهذا يمكن كتابة المعادلات علي هذه الصورة .

$$H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_2O(g) \quad , \quad C_6H_{12}O_6(s) \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6(dissolved)$$

أى أن معدل التفاعل العكسي مساويا لمعدل التفاعل الأمامي عند الاتزان .

ولشرح التفاعلات الكيميائية . نعتبر تفاعل كيميائي يسير بتلقائية حتي نقطة الوصول الي الاتزان . ولو خلط حمض الخليك والايثانول بنسبة 1 : 1 مولار وتركا للتفاعل فإننا نحصل علي التركيز عند الوصول الي الاتزان كما في المعادلة .

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

(التركيز الابتدائي) (1) (1) (0) . (0)

(التركيز النهائي)	$\left(\frac{1}{3}\right)$	$\left(\frac{1}{3}\right)$	$\left(\frac{2}{3}\right)$	$\left(\frac{2}{3}\right)$

نلاحظ من التفاعل لا يحدث تغير في التركيز سواء للحمض والكحول عند تركيز قدره $\frac{1}{3}$ ، ويمكن للتفاعل أن يجري عكسيا بأخذ نسبة (1:1) من الاستر والماء عند الوصول الي الإتزان لايحدث تغير في تركيزها بعد تحلل $\frac{1}{3}$ التركيز ويتبقى $\frac{2}{3}$ التركيز علي هذا النحو.

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

(التركيز الابتدائي)	(1)	(1)	(0)	(0)
(التركيز النهائي)	$\left(\frac{2}{3}\right)$	$\left(\frac{2}{3}\right)$	$\left(\frac{1}{3}\right)$	$\left(\frac{1}{3}\right)$

ومثل هذه التفاعلات يقال عنها إنعكاسيا والسهم المزدوج يشير الي أن التفاعل يمكن أن يسير في اتجاهين .

ويمكن تمثيل ذلك عمليا . بأخذ حمض وكحول في دورق . فإننا نلاحظ أن التفاعل يسير فى أول الأمر بمعدل سريع ، ويقل بمرور الزمن والتفاعل الانعكاسي يزداد . وفي النهاية يصبح معدل التفاعلين الأمامي والانعكاسي يصبحان متساويان كما هو في الشكل (1) .

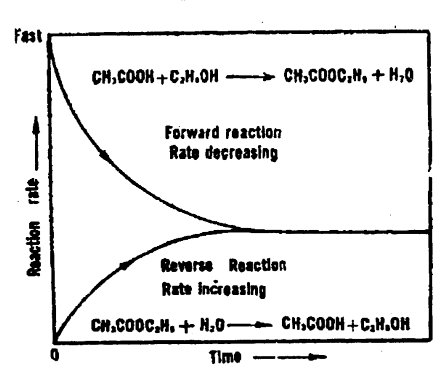


Fig. (1) reaction rate

طبيعة الإتزان الكيميائي The nature of chemical equilibrium

المشاهدة العملية تؤكد أن الاتزان الكيميائي يجب أن يشتمل علي العوامل الآتية :

1 – يوجد أتزان ميكانيكية وحراري . لا يري خلال إنتقال النظام .

2 – يظل تركيز المواد الداخلة في التفاعل الكيميائي ثابت عند درجة حرارة النظام .

3 – معدل التفاعل الأمامي يجب ان يكون مساويا لمعدل التفاعل العكسي .

4 – التفاعل المعاكس الحادث باستمرار وعوامل الإتزان تكون ثابتة بواسطة إتزان ديناميكي .

5 – تصل حالة النظام الي موضع الإتزان او تقترب إما بالتفاعل الأمامي أو التفاعل العكسي .

6 – حالة الاتزان لا تعتمد علي إيجاد حدوث التفاعل .

7 – ثيرموديناميكا "يمتلك النظام أعلى ثباتية من ناحية الانتروبي والأدنى في الطاقة عند الإتزان أي أن الإنتروبي والطاقة لا يتغيران مع الزمن تحت العوامل الخاصة !

$$(\Delta S)_{E,V} = 0 \text{ (maximum)}$$

$$(\Delta G)_{T,P} = 0 \text{ (maximum)}$$

8 – تحت مجموعة ظروف مناسبة من العوامل الأساسية من الحرارة ، الضغط او وجود عامل حفاز فإن النظام يتحرك تلقائيا للوصول الي حالة الاتزان مادام النظام ليس عند الاتزان .

أنواع الإتزان Types of equilibrium

1 – اتزان كيميائي متجانس : يتم التفاعل في نظام متجانس التركيب إما غاز أو سائل او صلب فقط ويصل الي حالة الإتزان مثل

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$

$$CH_3COOH(\ell) + C_2H_5OH(\ell) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H(\ell) + H_2O(\ell)$$

2 – اتزان كيميائي غير متجانس : وفيه يتم التفاعل في وجود عدة أصناف مختلفة (صلب + سائل) ، (غاز + سائل) ويصل الي حالة الاتزان مثال ذلك :

$$C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$$

$$C(s) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_2(g) + CO(g)$$

قانون فعل الكتلة : The law of mass action

أدت حالة الاتزان للتفاعل الكيميائي عند ثبوت درجة الحرارة الي أول قانون تقريبي والذي عرف فيما بعد بقانون فعل الكتلة وقد اكتشف بواسطة (C.M.Guldberg and P.Waage-1854). وطبقا لهذا القانون الذي ينص "معدل التفاعل الكيميائي يتناسب مع الكتلة النشطة للمواد المتفاعلة". والقانون العام لقانون فعل الكتلة " يتناسب معدل التفاعل الكيميائي للتركيز المولاري لكل المواد الداخلة في التفاعل الظاهرة في المعادلة القياسية".

ثابت الاتزان Equilibrium constant

نفترض التفاعل الافتراضي الآتي :

$$aA + bB \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} \ell L + mM \qquad -1$$

حيث كل من (A, B) جزيئات أو أيونات المواد المتفاعلة ، (L, M) جزيئات أو أيونات المواد الناتجة) والرموز (a, b, ℓ, m) معامل عدد مرات الجزيئات المتفاعلة والناتجة في المعادلة الكيميائية إذا معدل التفاعل الابتدائي :

$$rate_f \propto C_A^a \times C_B^b$$

$$\text{or} \quad rate_f \propto = k_1 \; C_A^a \times C_B^b \qquad -2$$

وبالمثل التفاعل العكس

$$rate_f \propto C_L^\ell \times C_M^m$$

$$\text{or} \quad rate_f \propto = k_1 \; C_L^\ell \times C_M^m \qquad -3$$

وثابت التناسب (k_1, k_2) هما معدل الثابت النوعي للتفاعل الامامي والتفاعل الانعكاسي علي التوالي ، وقيم ثابت المعدل النوعي . تعتمد على طبيعة المواد الكيميائية لكل تفاعل كيميائي وعند كل درجة حرارة لكل تفاعل وعندما يكون معدل التفاعل الامامي عندما يكون مساويا لمعدل التفاعل الانعكاسي علي النحو التالي :

$$rate_f = rate_f$$

$$k_1\,[C_A^a]\,[C_B^b] = k`_2\,[C_L^\ell]\,[\,C_M^m\,] \qquad -4$$

وبإعادة توزيع المعادلة (4)

$$\frac{[C_L^\ell][C_M^m]}{[C_A^a][C_B^b]} = \frac{k_1}{k_2} = K_c \text{ (constant T)} \qquad -5$$

حيث (K_c) يعرف بثابت الاتزان ، ويعبر عنه بالتركيز المولاري ، وهو مميز ثابت لاي تفاعل . وهذه القيمة تتغير مع درجة الحرارة والمعادلة (5) هي المعادلة الرياضية لقانون الاتزان الكيميائي فلو حدث تغيير في تركيز المواد المتفاعلة بإضافة أو سحب أي مادة ، سيتغير الاتجاه لان مول التفاعل الامامي والانعاكسي تغير وأخيرا يحدث اتزان جديد . ولو أضفنا تركيزات جديدة في حالة الاتزان للتفاعل فان التفاعل يسير حتى الوصول الي الاتزان مرة اخري وأخيرا فإن (K_c) في كلا الحالتين متساويين والقيمة تظل ثابتة .

وعلى العموم لو حدث تغير في تركيز كل من المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة بإضافة أو سحب أي مادة من كلا طرفي التفاعل فإن ثابت الاتزان يكيف نفسه للوصول الي اتزان جديد والي وضع جديد ، ومن حساب تركيز المواد الداخلة في التفاعل أو الناتجة منه لحساب ثابت الاتزان (K_c) وفي كل حالة ثابتة وتظل ثابتة .

والمعادلة (5) تؤكد حقيقة يمكن تطبيقها علي المحاليل الميثالية ولا يمكن تطبيقها علي المحاليل الغير مثالية . ففي المحال الغير ميثالية ، التفاعل الكيميائي يعتمد علي التركيز النشط أو المؤثر ونعنى بالتركيز المولاري والتركيز المؤثر يعرف بالنشاطية ، ويعبر بثابت الاتزان طبقا للنشاطية كما يلي :

$$K_c = \frac{[a_L^{\ell}][a_M^{m}]}{[a_A^{a}][a_B^{b}]}$$

وثابت الاتزان في الأنظمة الغازية علي هذا الشكل بإدخال الضغط بدلا من التركيز في حالة المحاليل .

$$K_P = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[P_L^{\ell}][P_M^{m}]}{[P_A^{a}][P_B^{b}]}$$

ثابت الاتزان كمؤشر لاتجاه التفاعل :

Equilibrium Constant as a pointer of the direction of the reaction.

ببساطة شديدة سوف نتناول بعض المواضع العامة لاتجاه التفاعل ويطبق علي جميع الأنظمة .

1 – لو ان تركيز المواد تكون علي هذا الشكل من القانون

$$\frac{[C_L^{\ell}][C_M^{m}]}{[C_A^{a}][C_B^{b}]} = K_c$$

عند ثبوت درجة الحرارة فان النظام يكون في حالة الاتزان

2 – لو ان التركيزات مع ثابت الاتزان على هذا الشكل

$$\frac{[C_L^l][C_M^m]}{[C_A^a][C_B^b]} < K_c$$

فان المقام في هذه الحالة اكبر من البسط يكون التفاعل في مثل هذه الحالة يسير من اليسار الي اليمين .

3 – وبالعكس لو أن

$$\frac{[C_L^l][C_M^m]}{[C_A^a][C_B^b]} > K_c$$

فإننا أيضا نلاحظ أن حاصل ضرب تركيز المواد الناتجة أكبر من حاصل ضرب تركيز المواد المتفاعل والتفاعل يسير من اليمين الي اليسار .

الاشتقاق الكيناتيكي لقانون الاتزان الكيميائي
Kinetic derivation of the law of chemical equilibrium

لكي نشتق قانون الاتزان الكيميائي من الإعتبارات الكيناتيكية نكتب المعادلة الكيميائية الاتية :

$$A + B \rightleftharpoons L + M$$

حيث يعتمد معدل التفاعل للمادة (A) مع المادة (B) علي عدد الضربات بين جزيئات أو أيونات كل من (A, B) . فنفترض ان واحد جزئ فقط من المادة (A) والمادة (B) في واحد لتر من المحلول ، فإن فرصة الضربات عند أي لحظة تكون 1 × 1 = 1 ولو أن جزئ من (B) مع جزيئيين من A فإن عدد الضربات تكون 2 × 1 = 2 وهكذا علي التوالي عدديا . وعموما لو أن (A) لتركيز (a) و (B) لتركيز (b) فإن فرصة الضربات تكون (a × b) . إذا عدد الضربات يتناسب مع حاصل ضرب أو ارتباط (A) مع (B) ، وعلى هذا يكون معدل التفاعل الأمامي للمركب A و B هو :

$$rate_f \propto [A][B], \qquad rate_f = k_1 [A][B]$$

ويكون معدل التفاعل عكسيا

$$rate_r \propto [L][M], \qquad rate_r = k_2 [L][M]$$

للتفاعل :

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} L + M$$

وعند حالة الإتزان وعند ثبوت الحرارة فإن

$$k_1 [A] [B] \quad = \quad k_2 [L] [M]$$

فإن

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[L][M]}{[A][B]} \qquad -6$$

هذه المعادلة (6) التعبير الرياضي لمعادلة الاتزان الكيميائي وبالمثل تكون :

$$aA \quad + \quad bB \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \quad \ell L + mM$$

فإن

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C_L^{\ell}][C_M^m]}{[C_A^a][C_B^b]}$$

الاشتقاق الثيرموديناميكي لقانون ثابت الاتزان

Thermodynamic derivation of the law of chemical equilibrium

لاحظنا المعادلات السابقة $[K_c]$ ثابت الاتزان للمحاليل . وبالنسبة للغازات المثالية عند أي درجة حرارة T . فإن المعادلة

$$\Delta G \;\; = \;\; \Delta G^{o} + RT \ln \frac{[P_L^{\ell}][P_M^m]}{[P_A^a][P_B^b]} \qquad -7$$

والمعيار للإتزان عند $\Delta G = 0$ عند ثبوت درجة الحرارة والضغط فإن المعادلة تختصر الي

$$\Delta G^{o} \;\; = \;\; -RT \ln \frac{[P_L^{\ell}][P_M^m]}{[P_A^a][P_B^b]}$$

أى ان ΔG^{o}"الطاقة الحرة القياسية للتفاعل عند درجة حـرارة معينـة " ، وحيـث K_P ثابت الاتزان بدلالة الضغط إذا :

$$\Delta G^{o} \;\; = \;\; -RT \ln K_P$$

حيث المعادلة لحساب $\Delta G^{o}, K_P$

فإن المعادلة (7)

$$\Delta G = \Delta G^{o} + RT \ln \frac{[P_L^{\ell}][P_M^{m}]}{[P_A^{a}][P_B^{b}]}$$

تكون علي هذه الصورة

$$-\Delta G = RT \ln K_P - RT \ln \frac{[P_L^{\ell}][P_M^{m}]}{[P_A^{a}][P_B^{b}]}$$

وتعرف المعادلة الأخيرة بمعادلة فانت هوف الأيزوثيرمالية (Vant Hoff isotherm)

مثال : أحسب التغير في الطاقة الحرة القياسية ΔG^{o} للتفاعل :

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

عند درجات حرارة 443°م ، 500°م وحيث ان $K_{500} = 41.00$, $K_{443} = 50.62$.

الحل

وبالتعويض في المعادلة

$$\Delta G^{o} = -RT \ln K_P = -8.31 \times 716 \times 2.303 \log 50.62$$
$$= \quad = -8.31 \times 773 \times 2.303 \log 50.62$$
$$= 23.365 \text{ KJ at } 443°C, -23.870 \text{ KJ at } 500°C.$$

The relation between K_P and K_c العلاقة بين K_P and K_c

لو أن المواد المتفاعلة (A, B) ونواتج التفاعل (L, M) باعتبار ان هذا التفاعل للغازات المثالية فان نشاطية كل مادة تتناسب مع ضغطها الجزئ وتركيزها المولاري ، وبالنسبة للأنظمة المثالية فإنه يمكن كتابة المعادلة علي هذه الصورة .

$$K_P = \frac{[P_L^{\ell}][P_M^{m}]}{[P_A^{a}][P_B^{b}]} \qquad -8$$

$$K_c = \frac{[C_L^{\ell}][C_M^{m}]}{[C_A^{a}][C_B^{b}]} \qquad -9$$

وحيث C, P رموز خاصة تعبر عن الضغط الجزئي والتركيز المولاري علي التوالي عند الإتزان والعلاقة البسيطة بين K_c, K_P يمكن إيجادها بسهولة علي هذا النحو :

الضغط الجزئي P_i لأي مخلوط من غازات عند درجة حرارة T والحجم الكلي (V).

ويكون عدد المولات (n_i) لأي غاز يعطي بهذا التعبير .

$$P_i V = n_i RT \qquad , \qquad P_i = \frac{n_i}{V} RT$$

$C_i = \frac{n_i}{V}$ (التركيز المولاري).

والآن إتزان الضغط الجزئى في المعادلة (8) تستبدل بالقيمة C_iRT فأننا نحصل علي

$$K_P = \frac{[C_L^{\ell}][C_M^m]}{[C_A^a][C_B^b]} \times \frac{RT^{(\ell+m)}}{RT^{(a+b)}} = K_cRT^{(\ell+m)-(a+b)}$$

$$= K_c(RT)^{\Delta n}$$

حيث (Δn) التغير في عدد المولات المتفاعلة والمواد الناتجة :

مثال : إحسب (K_c) للتفاعل العكسي $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$ عند 500° م حيث KP للضغط الجزئي يساوي 1.44×10^{-8} عند ضغط منخفض بفرض ان التفاعل يسلك مسلكا مثاليا .

الحل

$K_c = ?, KP = 1.44 \times 10^{-5}, \; R = 0.082$ lit-atm deg^{-1} mol^{-1}

$\Delta n = 2 - 4 = -2, T = 273 + 500 = 773$ k

وبالتعويض في المعادلة

$$1.44 \times 10^{-5} = K_c (0.082 \times 733)^{-2}$$

$$\therefore K_c = \frac{1.44 \times 10^{-5}}{(0.082 \times 773)^{-2}} = 5785.61 \times 10^{-5}$$

مثال : يتكون SO_3 طبقا للمعادلة الآتية

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

بمرور مخلوط من الهواء وثاني أكسيد الكبريت باستخدام عامل حفاز عند درجة حرارة 600° م مع ثبات الضغط عند 10 جو ، اكسوجين $\frac{1}{5}$ الهواء الجاف . والمخلوط الابتدائي المتكون من SO_2 والأكسجين 2 : 1 مول .

1 – احسب الطاقة الحرة القياسية $\Delta G°$ للتفاعل عند 600°م .

2 – احسب القيمة الكلية (K_P) لو أن المخلوط المتكون $\frac{2}{3}$ لثاني أكسيد الكبريت للتحول الي ثالث أكسيد الكبريت . حيث $K_P = 100$ atm^{-1} .

$\Delta G^o = - RT \ln K_P = - 2.303\ RT \log K_P$

بالتعويض في المعادلة

$\Delta G^o = - 2.303 \times 8.314 \times 873 \log 100 = 33.431$ KJ.

2 – The equilibrium constant is given by:

$$K_P = \frac{P^2_{SO_3}}{P^2_{SO_2} \times P^2_{SO_2}} = \frac{n^2_{SO_3}}{n^2_{SO_2} \times n^2_{SO_2}} \left(\frac{P}{N}\right)^{\Delta n}$$

والتركيز الإتزاني

$$\begin{array}{ccccc} 2SO_2 & + & O_2 & \rightleftharpoons & 2\ SO_3 \\ \frac{1}{3} & + & \frac{2}{3} & & \frac{4}{3}\ \text{mole} \end{array}$$

N_2 in air is 80%; therefore $n_{N_2} = 4$

$N = n_{SO_3} + n_{O_2} + n_{SO_3}$ at equilibrium

$$\frac{1}{3} + \frac{2}{3} + \frac{4}{3} + 4 = \frac{19}{3}, \Delta n = 2 - 3 = - 1$$

وبالتعويض في المعادلة

$$K_P = K_n \left(\frac{P}{N}\right)^{\Delta n}$$

$$K_P = \frac{\left(\frac{4}{3}\right)^2 \left(\frac{19}{3}\right)}{\left(\frac{1}{3}\right)^2 \left(\frac{2}{3}\right)(10)} = 15.2\ \text{atm}^2$$

مثال : للتفاعل التالي :

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$$

كان تركيز المواد الموجودة عند حالة الاتزان كالتالي :

$N_2O_{4(g)} = 4.2 \times 10^{-2}$ mol/l

$NO_{2\,(g)} = 1.41 \times 10^{-2}$ mol/l

فما هو ثابت الاتزان لهذا التفاعل K_c .

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{[1.4 \times 10^{-2}]^2}{[4.2 \times 10^{-2}]} = 4.66 \times 10^{-3}\ \text{mol/l}$$

مثال : 1.00 مول من ONCl(g) في واحد لتر عنـد 500K . وعنـد حالـة الإتـزان كانت نسبة التفكك 9.0% . احسب قيمة ثابت الإتزان عند هذه الدرجة

$$2ONCl \rightleftharpoons 2NO + Cl_2$$

التركيزات كانت كالتالي عند حالة التفكك

$[ONCl] = 1.0 - 0.09 = 0.91$ mol/l

$NO = 0.09$ mole

$Cl_2 = 0.09/2 = 0.045$ mol/l

$$\therefore K_c = \frac{[NO]^2[Cl_2]}{[ONCl]^2} = \frac{[0.09]^2[0.045]}{[0.91]^2} = 4.4 \times 10^{-4} \text{ mol/l} .$$

تطبيقات ثبات الاتزان Application of the equilibrium expression

1 – الاتزان المتجانس في أنظمة السوائل

عند تفاعل (a) مول من الحمـض ، (b) مـول مـن الكحـول ، لينتـج (x) مـول مـن الإستر والماء في حجم كلي . عند الاتزان .

	A	B	O	O
(التركيز الابتدائي)				
والتركيز الإتزاني	$\frac{(a-x)}{V}$	$\frac{(b-x)}{V}$	$\frac{x}{V}$	$\frac{x}{V}$

بالتعويض في المعادلة :

$$K_c = \frac{\left(\frac{x}{v}\right)\left(\frac{x}{v}\right)}{\left(\frac{a-x}{v}\right)\left(\frac{b-x}{v}\right)} = \frac{x^2}{(a-x)(b-x)} \qquad -11$$

نلاحظ أن الحجم في طرفي المعادلة غير موجود وبالتالي فإن(K_c) لايعتمد علي الحجم.

مثال : في التفاعل السابق وجد أن

$$\underset{1}{CH_3COOH} + \underset{1}{C_2H_5OH} \rightleftharpoons \underset{2}{CH_3COOC_2H_5} + \underset{2}{H_2O}$$

وبالتعويض

$$K_c = \frac{[2][2]}{[1][1]} = 4$$

مثال : 2 مول من حمض الخليك مع واحد مول من الكحول تنتج 3 مول من الاستر ، 4 مول من الماء في أنبوبة مغلقة عند درجة 100 °م . 1 – وجد إتجاه سريان التفاعل ، 2 – أحسب عدد المولات اللازمة لسريان التفاعل تجاه تكوين الإستر .

الحل

$$K_c = \frac{[ester][water]}{[acid][alcohol]} = \frac{3 \times 4}{2 \times 1} = 6.0$$

إذا قيمة (K_c) الكلية (6) وبالتالي البسط يجب ان ينقص والمقام يجب ان يزيد لغاية (K_c) تصل الي حالة الاتزان أي أن التفاعل يسير عكس اتجاه تكوين الإستر . (أي يتحلل الإستر) .

2 – لو أن (x) عدد مولات الحمض والكحول . إذا تركيز كل مادة داخلة في التفاعل عند الاتزان سوف تمثل بهذه العلاقة . بمعنى (x) تضاف من تحلل الاستر الي عدد المولات لكل من الحمض والكحول .

$$\underset{(2+x)}{CH_3COOH} + \underset{(1+x)}{C_2H_5OH} \rightleftharpoons \underset{(3-x)}{CH_3COOC_2H_5} + \underset{(4-x)}{H_2O}$$

وبالتعويض

$$\frac{[3-x][4-x]}{[2+x][1+x]} = 4.0$$

بالتعويض في المعادلة التربيعية

$$x = -b \pm \sqrt{\frac{b^2 - 4a\ C}{2a}}$$

لتعطي $x = -6.5$ أو $+0.20$ إذا القيمة السالبة لا تدخل ولا تطبق ولهذا عدد المولات لكل مادة موجودة عند الإتزان .

$$\underset{2.2}{CH_3COOH} + \underset{1.2}{C_2H_5OH} \rightleftharpoons \underset{2.8}{CH_3COOC_2H_5} + \underset{3.8}{H_2O}$$

مثال : للتفاعل :

$$O_{2(g)} + 2SO_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)}$$

عند درجة حرارة 827°C . كانت K_c هي 36.9 mol/l . فلو أن تركيز $SO_{2(g)}$ كانت 0.05 mol ، والاكسوجين 0.03 mol وثالث أكسيد الكبريت . كانت 0.125 mol في واحد لتر عند الدرجة السابقة فما هو اتجاه هذا التفاعل ؟

$$Q = \frac{[SO_3]^2}{[O_2][SO_2]^2} = \frac{(0.125)^2}{(0.05)^2(0.03)} = 208 \text{ mol/l}$$

إذا من الملاحظ أن قيمة (Q) هي 208 mol/l اكبر من K_c إذا التفاعل يسير من اليسار الي اليمين .

مثال : للتفاعل المتزن:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

كانت قيمة (K_c) 54.5 عند 425°C . وقد أخذ HI في واحد لتر ثم سمح له للوصول له الي حالة الاتزان . فما هو تركيز الأيدروجين واليود عند الإتزان ؟ إذا علم أن تركيز HI هو 0.5 mol/l .

الحل

من الملاحظ ان $x = H_2 = I_2$. HI = 0.5M . ومن الملاحظ من المعادلة وبالتعويض:

$$K_c = \frac{(HI)^2}{(H_2)(I)^2} = \frac{(0.5)^2}{x^2} = 54.5$$

$$\therefore x^2 = 0.00456 \ m^2/l^2.$$

$$x = 0.068 \text{ mol/l} = H_2 = I_2$$

مثال : ثابت الاتزان للتفاعل التالي :

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$$

هو : 0.771 عند 750°C . إذا علم أن 0.01 مول من (H_2) و CO_2 . خلط في واحد لتر . فما هو تركيز المواد الموجودة عند حالة الاتزان .

	H_2	+ CO_2	$\rightleftharpoons$ H_2O	+ CO
عند الحالة الابتدائية	0.01	0.01	–	–
عند الحالة النهائيــة	(0.01 - x)	(0.01-x)	(x)	(x)

ومن معادلة ثابت الاتزان والتعويض

$$K_c = \frac{(x)\,(x)}{(0.01 - x)(0.01 - x)} = 0.771$$

ولو استخرجنا الجذور التربيعية لكلا الطرفين :

$$= \frac{x}{(0.01 - x)} = 0.878$$

نجد أن قيمة (x)

$x = 0.00468 \quad , \quad H_2 = CO_2 = 0.01 - 0.00468$

$= 0.0053$ mol/l

$H_2O, CO = 0.00468$

الاتزان المتجانس الغازي في الوسط الغازي

Homogeneous equilibrium in gaseous – phase

تفاعل الغازات المتجانس يمكن أن يكون في حالتين . في الحالة الأولي للتفاعل الغاز وهو عدم تغير في عدد المولات خلال عمليات التفاعل ومن أمثلته .

$$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$$

$$\tfrac{1}{2} N_2 + NO_2 \longrightarrow 2NO$$

والنوع الثاني من هذه التفاعلات وجود تغير في عدد المولات الكلية خلال التغير الكيميائي ومن أمثلته .

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

$$N_2O_4 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

تأثير الضغط على الإتزان Effect of pressure at equilibrium

المعادلة (6,11) تشير الي عدم ظهور الحجم في المعادلة وبالتالي فإن (K_c) – ثابت الاتزان لا يعتمد علي الحجم ، ولو استبدلنا الضغط الجزئ للمكونات بدلا من الحجم للسوائل أو التركيز فتكون المعادلة .

$$\frac{P_{H_2} \times P_{I_2}}{P^2HI} = K_P \qquad -12$$

فلو أزيد الضغط الكلي علي النظام عدة مرات فإن الضغط الجزئ سوف يزداد بنفس النسبة إذا :

$$\frac{\left({}^{n}P_{H_2}\right) \times \left({}^{n}P_{I_2}\right)}{n^2\, P^2HI} = K_P \qquad -13$$

نلاحظ أن المعادلة (12) تشبه المعادلة (13) نجد أن (n) يمكن حذفها من كلا الطرفين وبالتالي فإن الإتزان لا يعتمد علي الضغط إذا $K_P = K_c$.

مثال : مخلوط من الأيدروجين تركيزه 0.56 × 10 مول ، 0.06 × 10^2 مول مــن اليود سخنا حتي 426 °م حتي وصلا الي الاتزان . كم عددا من يوديــد الأيدروجــين كــون عند الاتزان علما بأن :

	$K_c = 48.38$		at		426°C
(التركيز الابتدائي)	56.0		6.0		0.0
	H_2	+	I_2	$\rightleftharpoons$	2HI
(التركيز النهائي)	56 – x		6 – x		2 x

بالتعويض في المعادلة

$$\frac{4X^2}{(a-x)(b-x)} = K_c$$

$$\frac{4X^2}{(56-x)(6.0-x)} = 48.38$$

$$22.19\ X^2 - 1499.78\ X + 8127.87 = 0$$

بالتعويض في المعادلة التربيعية

$$x = -b \pm \sqrt{\frac{b^2 - 4a\ C}{2\ a}} = K_c$$

$$x = \frac{1499.7 \pm \sqrt{(1499.78)^2 - 4(22.19)(8127.84)}}{44.38}$$

$x = 61.6$ or 5.9

Now $2\ x = C_{HI} = 132.2$ or 11.8 mole.

القيمة الأولي غير صحيحة حيث أن العدد اكبر من القيمة الابتدائية للتركيز وبالتــالي فإن القيمة الثانية (11.8 مول) ليوديد الأيدروجين هو الثابت عند حالة الاتزان .

مثال : 2 مول من الأيدروجين ، 2 مول من اليود وضعا في واحــد لــتر عنــد درجــة حرارة 457.7 °م . أوجد تركيز كل مادة عند الاتزان علما بأن $K_c = 48.9$.

الحلــــ

(التركيز الابتدائي)	2		2		0
	H_2	+	I_2	$\rightleftharpoons$	2HI

(التركيز النهائي) $2-x$ $\quad 2-x \quad 2x$

$$K_c = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} \times C_{I_2}} = \frac{(2X)^2}{(2-x)(2-x)} = 48.9$$

$$\frac{(2X)^2}{(2-x)^2} = 48.9 = \frac{2X}{(2-x)} = 48.9$$

$$8.99\ X = 13.98,\ X = \frac{13.98}{8.99} = 1.55\ \text{mol/liter}$$

$C_{H_2} = 2 - 1.55 = 0.45$ mol/liter

$C_{I_2} = 2 - 1.55 = 0.45$ mol/liter

$C_{HI} = 2 \times 1.55 = 3.10$ mol/liter

مثال : التفاعل التالي

$$2SO_{3(g)} \rightleftharpoons 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

كان ثابت الاتزان هو 0.0271 مول عند 1100K فما قيمة (K_P) عند هذه الدرجة.

الحل

من الملاحظ أن عدد المولات المتغيرة هي :

$$\Delta n = n_{products} - n_{reactant} = 3 - 2 = +1$$

ومن العلاقة

$$K_P = K_c\, RT^{\Delta n} = 0.0271\ \text{mol/l}\ (0.082\ \text{l. atm/k.mol})\ (1100\ \text{k}) = 2.45\ \text{atm}$$

مثال : ماهو ثـابت الاتـزان K_c ، إذا كـان K_P هـي $1.5 \times 10^{-15}\ atm^{-2}$ عنـد 500°C للتفاعل التالي :

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

الحل

$$\Delta n = 2 - 4 = -2$$

ومن العلاقة

$$K_P = K_c\, RT^{\Delta n} = 1.5 \times 10^{-5} = K_c\ (0.0821)\ (773)^{-2}$$

$$\therefore K_c = 1.5 \times 10^{-5}\ atm^{-2} \times 4.03 \times 10^{3}\ L^2\ atm^2/mol^2$$

$= 6.04 \times 10^{-2}\ \ell^2/\text{mol}$

مثال : إذا علم أن K_P هي 167.5 عند 1000°C للتفاعل

$$C_{(s)} + CO_2 \longrightarrow 2CO_{(g)}$$

فما هو الضغط الجزئي لأول اكسيد الكربون عند حالة الاتزان . بينما الضغط الجزئي لثاني اكسيد الكربون هو 0.1 ضغط جو .

الحل

$$K_P = \frac{P^2_{[CO]^2}}{P_{[CO_2]}} = 16.5 \text{ atm}$$

$$167.5 = \frac{P_{[CO]^2}}{0.1\text{atm}} \qquad \therefore P_{[CO]^2} = 16.8 \text{ atm}^2$$

$$\therefore P_{[CO]} = 4.10 \text{ atm}$$

تفاعل متزن مع تغير في عدد المولات

Reaction with change in the number of mole

1 – تكسير رابع اكسيد النيتروجين . يتكسر رابع اكسيد النيتروجين الي ثاني اكسيد النيتروجين بهذا الشكل :

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

∴ ثابت الاتزان (K_P) بدلالة الضغط الجزئ يعطي بالعلاقة الآتية : $K_P = \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}}$

المجموع الكلي للمولات $N = n_{N_2O_4} + n_{NO_2}$

الضغط الجزئ لكل المواد المتفاعلة والمواد الناتجة

$$P_{N_2O_4} = \frac{n_{N_2O_4}}{N} P \text{ and } P_{NO_2} = \frac{n_{NO_2}}{N} P$$

وطبقا لقانون دالتون للضغوط الجزيئية حيث (P) الضغط الكلي :

$$K_P = \frac{\left(\frac{n_{NO_2}}{N}\right)^2 P^2}{\left(\frac{n_{N_2O_4}}{N}\right) P} = \frac{n^2_{NO_2}}{n_{N_2O_4}}\left(\frac{P}{N}\right) \qquad -14$$

عند ثبوت درجة الحرارة

يلاحظ من المعادلة رقم (14) أن الضغط الكلي ظاهر في المعادلة . فلو أن الضغط أزيد . فإننا نلاحظ نقص في n_{NO_2} وبالتالي تزداد قيمة $n_{N_2O_4}$ لتناسب ولتظل K_P ثابتة .

مثال : نفترض أن النظام يحتوي علي واحد مول مـن N_2O_4 في واحـد لـتر ، (α) الكسر الجزئ هي قيمة الجزء المتفكك الي NO_2 عند الاتزان . طبقا للمعادلة .

(التركيز الابتدائي)	1		0
	N_2O_4	$\rightleftharpoons$	$2NO_2$
(التركيز النهائي)	$1-\alpha$		2α

عدد المولات عند الاتزان $1-\alpha+2\alpha = 1+\alpha$

وبحساب الضغط الجزئ لكل الجزيئات في المحول

$$P_{N_2O_4} = \left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)P \quad , \quad P_{NO_2} = \left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)P$$

$$K_P = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2 P^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)P} = \frac{4\alpha^2 P}{(1-\alpha)^2} \qquad -15$$

مثال : إحسب قيمة التكسير الجزئي لمركب N_2O_4 عند درجة حرارة 46°م وضغط كلي 5 جو . بفرض أن الغاز ميثالي ، $K_P = 0.664$.

الحلـــ

$$K_P = \frac{4\alpha^2 P}{1-\alpha^2}$$

يمكن كتابة هذه المعادلة علي هذه الصورة

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_P}{4P+K_P}} \qquad -16$$

$$K_P = 0.664 \quad , \quad P = 5 \text{ atm}$$

$$\therefore \alpha = \sqrt{\frac{0.664}{4\times5+0.664}} = 0.179 = 17.9\%$$

ومن أمثلته خامس كلوريد الفوسفور . عند درجة حرارة 200°م .

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
(التركيز الابتدائي)	$\frac{1}{V}$	0	0
(التركيز النهائي)	$\frac{1-\alpha}{V}$	$\frac{\alpha}{V}$	$\frac{\alpha}{V}$

كما في المثال السابق :

عدد الجزيئات الكلية عند الاتزان $(1 + \alpha)$ والضغط الجزئي لكل جزئ في المحلول

$$K_P = \frac{P_{PCl_3} \times P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{\left(\frac{\alpha P}{1+\alpha}\right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)P} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}P$$

فلو اعتبرنا الضغط (P) عاليا إذا يمكن إهمال K_P في المقام بالمقارنـة مـع P والمعادلـة (16) تختصر الي :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_P}{P}}$$

اتزان غير متجانس Heterogeneous chemical equilibrium

الاتزان الغير متجانس هو أن يكون محتوي التفاعل يحتوي علـي اكـثر مـن مـادتين مختلفتين في السطح كما في (غاز – سائل) ، (سائل – صلب) ...... الخ كما يلي :

$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

$$S_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons SO_{2(s)}$$

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)}$$

كما هو ملاحظ من المعادلات السابقة أن النشاطية للمواد (activity) الصلبة تسـاوي الوحدة في المعادلات أي أن $CaCO_3 = CaO = 1$ بأخذ قانون الأتزان .

$$K_a = \frac{[CaO]_{(s)}[CO_2]_g}{(CaCO_3)_s}$$

ستختصر الي

$$K_a = (CO_2)_g$$

ولو أن الضغط أخذناه منخفض مع درجة حرارة مناسبة فإننـا نجـد أن CO_2 تصبح ميثالية ويمكن استبدال النشاطية بالضغط الجزئي للغاز عند حالة الاتزان إذا :

$K_P = PCO_2$ (constant T)

مثال : ثابت الاتزان اللازم لتكسير كربونات الكالسيوم الي اكسيد الكالسيوم وثاني اكسيد الكربون وجد أنه 600 مم عند 727 °م ، فما هو الوزن المفروض لأخذه لثبات حالة الإتزان في اناء قدره 10.0 لتر بين المركبات الثلاثة . بفرض ثبوت درجة الحرارة .

الحل

$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

$$K_P = 600 = PCO_2$$

$$N = \frac{PV}{RT} = \frac{\left(\frac{600}{700}\text{atm}\right)(10.0\text{ litre})}{\left(0.0820\text{ litre atm deg}^{-1}\text{ mol}^{-1} \times 1000\text{k}\right)}$$

$$= 0.096 \text{ mole of } CO_2$$

اذا 0.096 مول $CaCO_3$ يجب أن يتفكك الي CaO, CO_2 لثابت الاتزان .

mole of 0.096 × 100 g/mole = 9.60 gm of $CaCO_3$

مثال : مركب بيكبرتيد الأمونيوم يتفكك الي

$$NH_4HS_{(s)} \rightleftharpoons NH_{3(g)} + H_2S_{(g)}$$

علما بان الضغط الكلي للنظام المغلق المحتوي على المركبات الثلاثة عند الإتـزان هـو 50.00 سم عند 25°م . فما هو ثابت الإتزان عند هذه الدرجة

$$K`_P = \frac{P_{NH_3} \times P_{H_2S}}{P_{NH_4HS}}$$

بفرض إهمال الضغط للمركب الصلب ويساوي الوحدة . وأن الغازيين يسلكان مسلكا ميثاليا ، وطبقا لقانون دالتون للضغط الجزئ يجب أن تكون مساويا لنصف الضغط الكلي.

$$P_{NH_3} = P_{H_2S} = ½\ P_{total} = 25.00\text{ cm}$$

$$\text{Now } K_P = P_{NH_3} \times P_{H_2S} = 25.0\text{ cm} \times 25.0\text{ cm}$$

$$= 625\text{ cm}^2$$

$$= \frac{25.0}{76\text{ cm/atm}} \times \frac{25.0}{76\text{ cm/atm}}$$

$$= 0.1082\text{ atm}^2$$

مثال : عند درجة حرارة 1000°C كانت K_P هي 0.403 للتفاعل

$$FeO_{(s)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons Fe_{(s)} + CO_{2(g)}$$

إذا كان الضغط الجزئي لأول اكسيد الكربون 1.0 atm . ثم أضيف $FeO_{(s)}$ في الوعاء عند 1000°C. فما هي الضغوط لكل من CO_2, CO عند الوصول الي حالة الإتزان.

الحل

$$FeO_{(s)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons Fe_{(s)} + CO_{2(g)}$$

	$CO_{(g)}$	$CO_{2(g)}$
(عند البداية)	1.00 atm	–
(عند النهاية)	(1.00 – x) atm	(x) atm

$$K_P = 0.403 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$$

$$0.403 = \frac{x\ atm}{(1.0 - x)\ atm}$$

$$\therefore x = P_{CO_2} = 0.287\ atm$$

$$P_{CO} = 1 - 0.287 = 0.713\ atm$$

مبدأ ليشاتيليه Le chatelier's Principle

لو تتبعنا الوضع الديناميكي للاتزان أو الأنظمة الفيزيائية للتفاعلات تحت ظروف خاصة من الضغط ، الحرارة ، التركيز أو تأثيرها علي الاتزان . وتأثير مثل هذه المتغيرات علي إتزان التفاعلات أما كيميائي أو طبيعي قد شرحت بواسطة ليشاتيلية (1850 – 1936) . وينص مبدأ ليشاتيلية " إذا أثرنا بالضغط ، الحرارة والتركيز علي نظام في حالة إتزان فإنه يتغير الاتزان في الاتجاه الذي يقلل فيه المؤثر " وبمعنى آخر "لو أضفنا أو أخذنا مادة من المواد او بعض من الطاقة من نظام في حالة إتزان فإنه سيحدث عدم إنتظام لحالة الاتزان سواء الي اليمين او اليسار حسب عكس موضع التأثير ".

1 – تأثير التركيز على الاتزان
The effect of Concentration Change on equilibrium

طبقا لمبدأ ليشاتيلية لو أضفنا أي كمية من التركيز لواحد من المكونات في نظام في حالة الاتزان بفرض أن باقي المؤثرات ثابتة . فإننا نجد أن أحد المكونات يزداد تركيزه

عن الحالة السابقة وهو في حالة الإتزان . وبالتالي يعدل نفسه النظام الجديد ويصل الي مرحلة أخرى من حالات الاتزان آخر . وتكون قيمة الاتزان أعلى من القيمة الأولي . والعكس لو أخذنا من تركيز مادة من المواد . فتكون قيمة ثابت الاتزان الجديد أقل من الأولي . نتيجة للنقص في تركيز المواد ولتوضيح ذلك لنأخذ التفاعل الآتي بين H_2, N_2O ليعطي H_2O, N_2 علي هذا الشكل .

$$N_2O_{(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + H_2O_{(g)}$$

بفرض أن الضغط ثابت ودرجة الحرارة ثابتة . والآن نضيف مادة أكسيد النيتروجين الي الإناء بواسطة الحقن . فإن النظام سوف يزيح بعض هذه الإضافة علي هيئة تفاعل مع الأيدروجين ليعطي نواتج أخرى وكذلك يقل تركيز الأيدروجين نتيجة لتفاعله مع الكمية المضافة . وبالتالي فإن الاتزان يزاح ناحية اليمين ويقل تركيز المواد المتفاعلة .

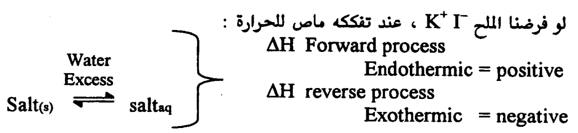
2 – تأثير تغير الحرارة على الاتزان

The effect of temperature change on equilibrium

معظم التفاعلات الكيميائية تتأثر بتغير درجة الحرارة . والتغير في الحرارة يؤدي الي ازاحة موضع الاتزان . وينص مبدأ ليشاتيلية . "برفع درجة الحرارة نظام معين في حالة اتزان . فإذا حدث إمتصاص للحرارة . أو العكس فإننا نستنتج أن هذه العملية ماصة للحرارة أو تكون العملية طاردة للحرارة والأمثلة الآتية توضح تأثير درجة الحرارة علي النظام .

1 – تأثير الحرارة علي الذوبانية The effect of temperature on solubility

لو فرضنا الملح $K^+ I^-$ ، عند تفككه ماص للحرارة :



لو توصلنا بمحلول في حالة تشبع عند الاتزان في محلول مائي عند درجة حرارة ثابتة ولو كانت درجة حرارة الغرفة مثلا . ولو رفعنا درجة الحرارة سوف تؤدي الزيادة في

درجة الحرارة الي زيادة في تفكك الملح (عمليات أمامية) أي أن العملية مصاحبة بامتصاص حرارة وبمعنى آخر ، بالتبريد ، أي بخفض درجة الحرارة فإن العملية سوف يؤدي الي فصل لبلورات الملح (وتكون العملية reverse) . طاردة للحرارة . أي أن إذابة المادة تزداد مع زيادة درجة الحرارة لدرجة حرارة معينة إذابة معينة ".

2 – تأثير الحرارة على الاتزان الكيميائى

Effect of temperature chemical equilibrium

من المعلوم ان التفاعل الكيميائي مصاحب للتغير الحراري . كما أن الاتزان يزاح أو يتغير مكانه إما بإضافة حرارة أو أخذ حرارة منه . ولنعتبر التفاعل الغازي الآتي عند حالة الإتزان وعند درجة الحرارة معلومة .

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$$

ΔH - Forward Reaction = – 41.84 KJ (exthothermic)

ΔH - reverse Reaction = positive (endothermic)

فعند ثبات درجة الحرارة نلاحظ كمية ثابتة للمواد الأربع في النظام عند الإتزان . فلو خفض درجة حرارة النظام وثبت النظام عند هذه الدرجة الجديدة (وهي الأقل) ، فإن النظام سوف يكيف نفسه لفقد هذه الطاقة من الحرارة المأخوذة . تبعا لذلك فإن أو اكسيد الكربون يتفاعل مع جزيئات الماء لانتاج مزيد من ثاني اكسيد الكربون والأيدروجين . لأن التفاعل الآمامي طارد للحرارة . وهذا يعني النقص في الحرارة يزاح الاتزان ناحية اليمين حتي الوصول الي اتزان آخر وثابت مع ثبوت هذه الدرجة الجديدة . والعكس. برفع درجة الحرارة سيكون التفاعل ماص للحرارة . وسيحدث اتزان عكس اتجاهه ناحية اليسار.

تأثير تغير الضغط علي الاتزان

The effect of pressure change on equilibrium

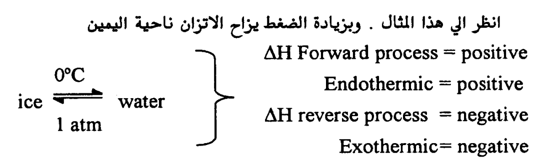
من المعلوم ان أي تفاعل عند تغير في الحالة له فإن تغير سيحدث في عدد المولات . فالتغير في الضغط او التغير في الحجم سوف يؤدي الي إزاحة في الاتزان وهذا يظهر بوضوح في التفاعل التي يوجد فيها تغير في عدد المولات بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة .

$$2H_{2(g)} + O_2 \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$$

عدد المولات......... $2 + 1 \rightleftharpoons 2$

بفرض أن هذا التفاعل المتزن في اسطوانة مغلقة ومزودة بمكبس متحرك تحت ضغط معين واحد جو ودرجة حرارة ثابتة – فول رفعنا الضغط ، فإن النظام سوف يكيف نفسه تبعا للضغط الواقع عليه ويحدث إختزال لعدد المولات أي من 3 الي 2 ويكون التفاعل أمامي ، وكذلك الحجم يقل . ويزاح الاتزان الي اليمين .

انظر الي هذا المثال . وبزيادة الضغط يزاح الاتزان ناحية اليمين



وفي هذا المثال يبين تأثر الضغط علي إنصهار الثلج كما يحدث عند قاع المحيطات عند القطب الجنوبي أو الشمالي المتجمدين . فإننا نلاحظ أن الثلج والماء في حالة إتزان عند 1 جو وحرارة الصفر المئوي ومبدأ ليشاتيلية يشير الي تأثير زيادة الضغط علي المخلوط بفرض 50 جو . فلو وضع المخلوط عند درجة الصفر المئوي في إناء معزول حتي (لايفقد او يكتسب حرارة). ومن المعلوم أن كثافة الثلج أقل من كثافة الماء . فزيادة الضغط سوف يؤدي الي انصهار بعض الثلج الي ماء لأن النظام يميل لمنع تأثير زيادة الضغط الواقع عليه ولذلك يحتاج الثلج الي حرارة إنصهار والتي يكتسبها من المخلوط نفسه وبالتالي فإن حرارة المخلوط تقل وبالتالي فإن حدوث موضع جديد للإتزان عند هذه الدرجة الأقل من الحرارة . أي أقل من الصفر المئوي .

بعض التفاعلات الكيميائية المهمة في الصناعة
Some industrially important chemical reactions

ولنتعرض لبعض التفاعلات الأنعكاسية للتفاعلات المهمة الصناعية هي :

i- $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$; $\Delta H = -92.46$ Kj mole^{-1}

ii- $SO_2 + ½O_2 \rightleftharpoons SO_3$; $\Delta H = -97.9$ Kj mole^{-1}

iii- $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$; $\Delta H = +90.37$ Kj mole^{-1}

فالتفاعل i – عملية هابر ، والتفاعل ii – العملية المباشرة ، والتفاعل iii – عملية بريكلاند ايدي .

كما أن هذه التفاعلات الثلاثة أجريت عند درجة حرارة 25°م وواحد ضغط جو .

1 – عملية – هابر لتحضير الأمونيا
A-Haber's process for synthesis of Ammonia

أ – تأثير الحرارة علي التفاعل : لكي نبين تأثير الحرارة علي هذا التفاعل يجب أن نعلم بأن التفاعل الثيرموديناميكي لتحضير الأمونيا عند درجة حرارة 25°م هى :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + (-92.46\ K)$$

فنجد أن التفاعل في حالة إتزان سوف يزاح الاتزان الي اليسار الي ناحية امتصاص للحرارة . ويخفض درجة حرارة المخلوط فإن زيادة في انتاج الأمونيا سيزداد .

ب – تأثير الضغط : B-effect of pressure

من الملاحظ من المثال السابق أن تأثير الضغط علي موضع الاتزان فالزيادة في الضغط يزيد من سرعة معدل التفاعل والوصول الي حالة الاتزان ويؤدي الي زيادة في تركيز الأمونيا. بمعنى أن الزيادة تؤدي الي نقص في عدد المولات من 4 مولات الي 2 مول . كما هو موضح بالجدول الاتي :

Table (1) Effect of temperature and pressure on the yield of ammonium (Haber process)

C°	K_c	Mole % NH_3 in equilibrium mixture				
		10	50	100	300	1000 atm
200	650	51	74	82	90	98
300	9.5	15	39	52	71	93
400	0.5	4	15	25	47	80
500	0.08	1	6	11	26	57
600	0.014	0.5	2	5	14	13

جـ- تأثير التركيز علي التفاعل **Effect of concentration on the reaction**

التعبير عن ثابت الاتزان بالضغط الجوي بدلا من K_c .

$$K_P = \frac{P^2_{NH_3}}{P_{N_2} \times P^3_{H_2}}$$

وطبقا لمبدأ ليشاتيلية : أي زيادة في تركيز النيتروجين أو الايدروجين سـوف يـؤدي الي زيادة في تركيز الأمونيا .

2 – تحضير ثالث أكسيد الكبريت

Preparation of sulpher trioxide (contact process)

عند تفاعل SO_2 واكسوجين لينتج ثالث أكسيد الكبريت طبقا للمعادلة الآتية :

$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons SO_3 + (-97.9\ Kj)$$

معدل التفاعل وثابت الاتزان يعتمد على الحرارة والضغط ، ومبدأ ليشـاتيليه يمكـن تطبيقه كما شرح سابقا في طريقة هابر . فعند حرارة منخفضـة فـإن ثـابت الاتـزان لثـالث أكسيد الكبريت يكون كبير ولكن الوصول الي الاتزان نفسه بطئ . وعند رفع درجة الحرارة فإنه يؤدي الي زيادة في معدل التفاعل بينما التفاعل طارد للحرارة ولكن إنتاج ثالث اكسيد الكبريت سوف ينخفض . وتبعا لمبدأ ليشاتيليه . فزيادة كل من ثاني اكسيد الكـبريت أو الاكسوجين سوف يؤدي الي زيادة ثالث اكسيد الكبريت .

Table (2) Effect of temperature on the equilibrium at P = 1 atm

Temp; °C	200	300	400	500	600	700
K_P	5500	690	160	55	25	13
Mole% SO_3	98	91	75	61	46	31

وللوصول الي أحسن النتائج لتكوين ثالث اكسيد الكبريت خلال وقت مناسب في العمليات التجارية . يؤخذ مخلوط ثاني اكسيد الكبريت والاكسوجين في الضغط الجوي ويمرر على سطح عامل مساعد عند درجة حرارة 600°C ، والمخلوط المتزن سوف يعاد مرة اخري عند درجة حرارة منخفضة من 400°C الي 500°C. وأفضل العوامل المساعدة خامس اكسيد الفانيديوم V_2O_5 أو البلاتين المجزأ .

3 – عملية بريكلاند – ايدي لثبات النتروجين

3- Brikland-Eyde for fixation of nitrogen

يتفاعل النتروجين والاكسوجين طبقا للتفاعل

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO + (+90.37\ Kj)$$

وجد أن تكوين اكسيد النتروجين من عناصره الأولية لايحدث تلقائيا في درجة حرارة الغرفة . كما أن التفاعل ماص للحرارة . فطبقا لمبدأ ليشاتيليه يفضل تكوين اكسيد النتروجين عند درجات حرارة عالية كما هو مبين بالجدول (3) .

Table (3) Preparation of nitrogen oxide

Temperature, ° C	2000	3000	3200
App., % NO at euil.	2	4	5

ولانجاح تحضير اكسيد النتروجين (NO) ، الغازات الساخنة من التفاعل يجب ان تبرد في الحال لمنع تفكك اكسيد النتروجين ، ضغط النتروجين يكون مثبت خلال وميض القوس الكهربي وكما هو ملاحظ لا يوجد تغير في عدد المولات للمواد المتفاعلة او المواد الناتجة ، وبالتالي لايوجد تغيير في سريان التفاعل مع تغير الضغط . وعموما يفضل تكوين (NO) في زيادة من غازي النتروجين والاكسوجين .

الاتزان الكيميائي والحرارة – معادلة فانت هوف

Chemical equilibrium and temperature, the Vant Hoff Equation.

تأثير الحرارة الكمي علي الاتزان الكيميائي يعطي بمبدأ ليشاتيليه ، ولكن العلاقة التفصيلية يمكن إشتقاقها بواسطة الديناميكا الحرارية ، طبقا للمعادلة الآتية لأنظمة الغازات المثالية .

$$\Delta G^o = -R\,T \ln K_P$$

وبتفصيل هذه المعادلة بالنسبة لدرجة الحرارة وثبوت الضغط نحصل علي:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G^\circ)}{\partial T}\right)_P = -R \ln K_P - RT\,\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \qquad -18$$

وبضرب المعادلة في (T) واستبدال (ΔG^o) بالقيمة $-RT \ \ln K_P$ فالمعادلة السابقة تصبح

$$T\left(\frac{\partial(\Delta G^\circ)}{\partial T}\right)_P = \Delta G^o - RT^2\,\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \qquad -19$$

وعندما تكون المواد المتفاعلة والمواد الناتجة في حالته القياسية فان معادلة جيبس – هيلمهولتز تكون علي هذه الصورة .

$$\Delta G^o - \Delta H^o = T\left(\frac{\partial(\Delta G^\circ)}{\partial T}\right)_P \qquad -20$$

وبمقارنة المعادلة (19) بالمعادلة (20) لتعطي هذه النتيجة

$$RT^2\,\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} = \Delta H^o \ \text{or}\ \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad -21$$

وتسمى هذه المعادلة (21) بمعادلة فانت هوف ، حيث ΔH^o تكون التغير في الانثالبي للتفاعل ، وحيث المواد المتفاعلة والناتجة في الحالة القياسية . وهذه المعادلة تعبير مهم لحساب حرارة التفاعل من الاتزان الكيميائي وثابت الاتزان عند درجات حرارة مختلفة .

مثال : ثابت الاتزان للتفاعل $2HI_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + I_{2(g)}$ هو 50.62 ، 41.00 عند درجات حرارة 443°م ، 500°م . احسب التغير في الطاقة الحرة عند هذه الدرجات وكذلك حرارة التفاعل .

الحل

i – $T_1 = 443 + 273 = 716\ K, \quad K_1 = 50.62$

$T_2 = 500 + 273 = 773\ K, \quad K_2 = 41.00$

Now $\Delta G^o = -2.303\ RT \log K_P$

a - $-\Delta G = 2.303 \times 8.314 \times 716 \log 50.62$ بالاستبدال

$= 23.365\ Kj$

b - $-\Delta G = 2.303 \times 8.314 \times 773 \log 41$

$= 23.87\ Kj$

$$ii - \log = \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{2.303R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1\ T_2}\right)$$

$$\Delta H = \frac{2.303 \times 8.314 \times 617 \times 733}{(773-716)1000} \log\left(\frac{41.00}{50.62}\right)$$

$= -17.02\ Kj.$

أسئلة علي الاتزان الكيميائي

1 – ماهو مفهومك عن التفاعل العكسي والاتزان الديناميكي ؟ وضح اجابتك بالأمثلة.

2 – ماهو قانون فعل الكتلة ؟ كيف يمكنك تطبيقه في اشتقاق التعبير لثابت الاتزان الكيميائي . اشرح خاصية الاتزان الكيميائي .

3 – اشتق التعبير لفانت هوف الثابت الحراري (أيزوثيرم) .

احسب K_P للتفاعل الآتي :

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)}$$

4 – أ – اشتق العلاقة التي تربط بين الأنواع المختلفة لثوابت الاتزان وهي (K_n, K_x, K_p, K_c) لتفاعل غازي ، ثم بين متى تأخذ هي الثوابت المختلفة قيمة واحدة ؟

ب – لتحضير الأمونيا : 0.6 مول / لتر لـ N_2 ، 0.4 مول/ لتر لـ H_2 .

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

وجد ان ثابت الاتزان التركيزي مساويا 0.51 لتر مول$^{-2}$ عند 400°م احسب كمية NH_3 عند الاتزان .

5 – ماهو مفهومك عن مبدأ شاتيليه ؟

6 – ماذا تعرف عن الاتزان الكيميائي الغير متجانس ؟ وضح أجابتك بالأمثلة من الكيمياء الصناعية . اشتق علاقة ثابت الاتزان باستخدام الضغط لتفكك بيكبرتيد الأمونيا .

$$NH_4H_{(s)} \rightleftharpoons NH_{3(g)} + H_2S_{(g)}$$

7 – احسب ثابت الاتزان باستخدام التركيز للتفاعل

$$2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$$

اذا علم أن ثابت الاتزان باستخدام الضغط هو 1.24×10^{-12} عند درجة حرارة 1400°م.

الباب الثالث عشر

الاتزان غير المتجانس – قاعدة الصنف

استخدم قانون فعل الكتلة لدراسة الاتزان الكيميائي ، وبالرغم من تطبيق قانون فعل الكتلة علي الاتزان الكيميائي المتجانس . الا أنه يمكن تطبيقه علي الاتزانات الغير متجانسة . وعلي كل فإنه من الممكن تناول دراسة الاتزانات الغير متجانسة من منظور قاعدة السطوح .

ولقد استطاع العالم ويلارد – 1876 (Willard Gibbs) في اشتقاق العلاقة الثيرموديناميكية التي تربط الاتزانات غير المتجانسة . والشكل او الرسم التوضيحي الذي يبين الاتزانات بين جميع الأنواع المختلفة أو النوع للمواد، يسمى بالمخطط التوضيحي للنوع او السطح أو الصنف . وتطبق القاعدة أساسا في مجال الكيمياء ، التعدين ، والجيولوجيا .

وللتعبير عن قاعدة السطوح او الصنف رياضيات علي النحو التالي :

$$F = C - P + 2$$

حيث (F) تسمى عدد درجات التحرر (الطلاقة)Number of degree of freedom، C – عدد المكونات في النظام عند حالة الاتزان ، P – عدد السطوح (الأوجه) ، والرقم (2) يمثل المتغيرات أو العوامل المتغيرة وهما الحرارة والضغط .

وقبل كل شئ لتطبيق القاعدة علي أن نظام فإنه من المبدأ أن نبين أو تعرف التعبيرات لهذا القانون :

1 – الصنف – **phases** . نعتبر نظام معين وليكن مكون من ثلج ، ماء وبخاره ومنفصلين عن بعضهم بالمحيط المحسوس لكل سطح علي حده شكل (1) . فكل جزء مستقل بذاته ومتجانس ومنفصل عن الآخر يحتوي علي مادة صلبة (ثلج) ، سائل (ماء) والبخار (للماء نفسه). إذا فكل سطح أو وجه له نفس الصفات الكيميائية والفيزيائية .

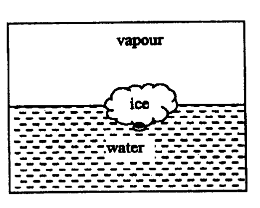


Fig. (1) Heterogeneous system

وهذا النظام عند ثبوت الحرارة يكون له ضغط بخاري ثابت وهنا نقول أنه في حالة اتزان غير متجانس .

2 – المكونات components : ويعرف عدد المكونات للنظام بأنه أقل عدد للمكونات المتغيرة المستقلة والتي تتطلب للتعبير عن التركيب لكل صنف مشارك في حالة الاتزان . وهذا التعريف سيكون واضحا من هذه الأمثلة الاتية :

أ – لنفترض نظام يتكون من صلب (ثلج) – سائل (ماء) – بخار كما في المثال السابق، وكل الأنواع الثلاثة يمكن الحصول عليها بالتغير الفيزيائي للماء علي حده وهذا يعني وجود مركب واحد فقط أو مكون واحد وهو الماء H_2O . ولا نستطيع الإشارة على ان الأيدروجين والأكسوجين مكونين لماذا ؟ ... لأن كمية الأيدورجين الموجودة مقدرة بالضباط لنفس كمية الأكسوجين ، وبالعكس كمية الأكسوجين الموجودة محسوبة لنفس كمية الأيدورجين (أيدروجين) : أكسوجين) 2 : 1 علي الترتيب . وكما أن غاز الأيدروجين وغاز الأكسوجين ليسا مع بعضها في حالة اتزان حقيقي . ولو أننا أضفنا أيدروجين كغاز مستقل او اكسوجين كغاز مستقل الي النظام السابق وعلي ذلك فإن النظام حينئذ يحتوي علي بخار ، ماء ، ثلج ، اكسوجين ، أيدروجين .

ب – نوع آخر من المكونات يمكن أن نراها في حالة كربونات الكالسيوم حيث يتفكك ليعطي مركب صلب أكسيد الكالسيوم CaO وثاني أكسيد الكربون (CO_2 gas) كما في تطبيق هذه المعادلة الحرارية .

$$CaCO_{3(s)} \longrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

فمن الملاحظ من المعادلة وجود ثلاثة مكونات وهم كربونات الكالسيوم الصلب ، وأكسيد الكالسيوم الصلب وغاز ثاني اكسيد الكربون ، ولكن من المؤكد ان هذه المكونات ليست مستقلة كما هو مطلوب في تعريف المكونات الذي ذكرت سابقا . لذا فإن الأسطح الثلاثة أو المكونات الثلاثة تتعلق ببعضها بحيث لو عرف اثنين مثلا فإن الثالث يمكن إيجاده . فمثلا لو عرفنا كربونات الكالسيوم ، اكسيد الكالسيوم فإنه من المنتظر ان المركب الثالث هو ثاني اكسيد الكربون وهكذا .

3 – في نظام تكوين خامس كلوريد الفوسفور حسب هذه المعادلة

$$PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons PCl_{5(g)}$$

نجد ثلاثة مكونات لمواد موجودة ولكن عدد المكونات الموجودة اثنين فقط لأن المكونات الثلاث متصلة في حالة الاتزان ، ولو عرف اثنين فإن الثالث يمكن معرفته وهو عند الاتزان . فلو ان ثالث كلوريد الفوسفور والكلور في حالة اتزان ويتساويا في النسب ، ففي هذه الحالة يعتبر النظام أحادي المركب ، لأنهما يمكن تخليقهما من خامس كلوريد الفوسفور . وعليه في المخاليط المتجانسة قاعدة السطوح تكون غير قادرة لعمل توضيح بين المركب الكيميائي أو مكوناته الموجودة بنفس النسب .

4 – مركبات الأملاح المهدرة ونعبر عنها بالمعادلة الآتية :

$$Na_2SO_4 - 10H_2O \rightleftharpoons Na_2SO_{4(s)} + 10H_2O_{(\ell)}$$

كما هو واضح تحتوي المعادلة علي مكونات جزيئية مختلفة ، ولكن المكونات فقط اثنين كما هو موضح من منظور قاعدة السطوح $(Na_2SO_4 + H_2O)$.

5 – مثال آخر لمحلول يحتوي علي أيونات الصوديوم ، البوتاسيوم ، الكلور ، اليود كما في هذه المعادلة $[Na^+] + [K^+] = [I^-] + [Cl^-]$ كأنه تعادل كهربي : بينما الأيونات الموجبة والسالبة يمكن أن تتزاوج في أربع طرق مختلفة . وعليه فإن هذا النظام لا يجب ان يؤخذ علي أنه خمس مكونات (أربع أملاح + ماء) . وعلي هذا الوضع ليس هو الحقيقة ، لأنه يمكن أن نختار ثلاثة أملاح بالإضافة للماء لتوظيف المحلول . وعليه فإن النظام يحتوي على أربع مكونات ، بمعنى لو أن واحد من الأيونات الموجبة مساويا للأيونات السالبة وليكن $[K^+]=[I^-]$ فإن النظام سوف يختزل الي واحد من المكونات الثلاث وبالتالي المطلوب ملحين فقط بالإضافة للماء لتعريف المحلول .

درجة التحرر – متغيرات النظام
Degree of Freedom or variance of the system

تعرف درجة التحرر أو متغيرات النظام : هي أقل عدد لعامل المتغيرات وهي الضغط ، الحرارة ، التركيز ، والتي يجب أن تكون ثابتة علي الأقل في اثنين ، ولهذا فإن الشروط الخاصة للنظام يجب ان تكون معروفة تماما . وهذا الجانب من درجة التحرر سوف يصبح معلوم جيدا من الأمثلة الآتية :

لنفترض كمية معلومة من غاز في اناء مغلق بواسطة مكبس متحرك كما هو مبين بالشكل (2) . فلو ثبتنا اثنين من المتغيرات الثلاث (الضغط ، الحجم) . فالمتغير الثالث

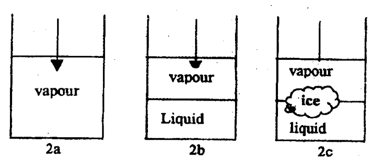


Fig. (2) different degree of freedom

آليا يكون ثابت ، وعليه فان النظام سوف يعرف كاملا . ولان أي نظام غازي فان العلاقة التي تربط المتغيرات الثلاثة هي PV = nRT ، لأي نظام يتغير اثنين من المتغيرات باستقلالية بدون تغير في عدد السطوح ، فإن التحرر اثنين فقط وبتطبيق لقانون قاعدة السطوح لمكون واحد ، احادي السطح فإن درجة التحرر (F) وجدت تساوي اثنين (F = 1 – 1 + 2 = 2) شكل (2 a) . والشكل (2 b) يتكون من سطحين وهما سائل وبخار في حالة اتزان فإنه يلزمه واحد فقط من درجة التحرر ، (F = 1 – 2 + 2 = 1) . لأي نظام ذات سطحين في حالة إتزان ، فلو ثبتنا درجة الحرارة فإن الضغط آليا يكون ثابت أو بالعكس . وأيضا لو غيرنا واحد أو اثنين من المتغيرات فإنه تلقائيا في حالة الاتزان فإنه يتغير أو واحد من المتغيرات سوف يتغير .

النظام (2 c) يتكون من ثلاثة سطوح { صلب – (ثلج) سائل (ماء) وبخار } في حالة اتزان فإن درجة التحرر (F) تساوي صفر ، أي عديم درجات التحرر ، وهذا يعني واحد فقط من المتغيرات الضغط أو درجة الحرارة لتجعل الثلاث سطوح في حالة إتزان (F = 1 – 3 + 2 = 0) ، ولو غيرنا واحد من المتغيرات فإن النظام سوف يتغير ويصبح غير ثابت ويكون عدد السطوح تلقائيا يتغير . فمثلا لو رفعنا درجة الحرارة نجد الثلج ينصهر ويتحول الي سائل ولو خفضنا درجة الحرارة فإن الماء يتحول الي ثلج وهكذا .

استنتاج قاعدة الصنف **Deduction of the phase rule**

نفترض نظام معين في حالة اتزان عدد السطوح– P ، عدد المكونات –C فإن تركيب كل سطح يحدد كاملا بواسطة متغير المكون (C – 1) ولايجاد تركيب السطح – P ، يجب ان نعرف متغيرات المكون P (C – 1) بالاضافة لذلك نضيف اثنين من المتغيرات وهما الضغط والحرارة فيكون المتغير للمكون (C) للسطح – P ويكون P (C – 1) + 2 ولكل سطح - P ، ويجب أن توجد معادلة تحتوي هذه المتغيرات وهي (P – 1)، ولكل مكون (C) فتكون المعادلة الكلية C (P – 1) كما أننا رأينا آنفا

المتغيرات [$P (C - 1) + 2$] والمعادلة $C (P - 1)$ فيكون المتغير الغير موجود وهو $P(C - 1) + 2 - C (P - 1) = C - P + 2$ وهذا ما نعني بدرجة التحرر (F) بهذه المعادلة $F = C - P + 2$.

أنظمة المكون الواحد One Component systems

تعرف عوامل المكون الواحد أي مادة وحيدة ونقية ، واثنين من المتغيرات الضغط والحرارة هما أعلي درجة تحرر ، وسلوك هذا النظام يمكن أن نمثله بالشكل التخطيط للضغط مقابل الحرارة . وسوف نشرح أنظمة كل من الماء والكبريت لكي نتعرف علي مختلف السطوح الموجودة فيهما .

نظام الماء The Water System

كما هو مبين بالشكل (3) الشكل التخطيطي للماء لأشكاله الثلاثة وهي (الثلج ، السائل ، البخار) ويتكون من ثلاث منحنيات (OA, OB, OC) ويتلاقي في النقطة (O) والثلاث مساحات هي BOC, AOB, AOC وتوضح هذه المناطق كالآتي :

1 – منحني الضغط البخاري للسائل المائي (OA): وبرسم الضغط البخاري للماء مقابل الحرارة . نجد قيمة للضغط مقابل درجة حرارة واحدة وعندها تكون النقطة في حالة اتزان لكل من السائل والبخار وبتطبيق قاعدة السطوح علي هذا النظام (Two phases) فإننا نجد درجة التحرر (F) تساوي واحد $F = 1 - 2 + 2 = 1$ ، وعليه يكون أحادي التغير اما الضغط او الحرارة . والمنحني (OAK) يمثل الضغط البخاري للسائل والنقطة (K) قيمة محددة علي المنحني (OKA) للضغط البخاري للماء (Water) لايتخطاه . (نقطة الضغط الحرج – 218 ضغط جو) بالمناظرة عند درجة الحرارة الحرجة 374م. وعندها يكون سطح السائل والبخار في تجانس تام ومندمجان . وللوصول للانخفاض لدرجة التجمد (O) – مرحلة

انتقالية – يتجمد السـائل . ويمكـن ان نصـل الي درجـة اقـل مـن درجـة التجمـد (O) ، وتحت هذه النقطة تعرف فوق درجة التجمـد (Super cooled water) وعندهـا يكـون الثلج يتحول الي سائل . كما لاحظها فهرنهيت 1742.

2 – منحني التسامي (OB): يمثل حالة الاتزان بين الثلج والبخار وهذا المنحنى (OB) يشبه أيضا (OA) في أنه أحادي التغير وعند أي نقطة علي المنحني (OB) يوجد حالة اتزان بين الثلج والبخار كما أنـه عنـد النقطـة (O) وجـود ثـلاث سـطوح للثلـج ، والسائل والبخار في حالة اتزان (المنطقة الثلاثية) . الماء عند نقطة تجمد في حالة اتزان مع الثلج عند نقطة درجة تحوله الي ماء (درجة الانصـهار). عنـد هـذه النقطـة نجـد الضغـط البخاري يساوي 4.4 مم جو ، وتعطينا التجربة اختزال الضغط من 760 مم الي 4.4 مم ، ودرجة التجمد ترتفع من صفر الي 0.0075م .

3 – منحني التجمد The freezing Curve (OC) : تعرف درجة الانصهار او نقطة التجمد للمادة النقية بأنها "درجة الحرارة التي عندها الصلب والسائل في حالة إتزان عند واحد ضغط جو وبتطبيق الضغط الخارجي لنقطة انصهار الصلب سوف يغير بالتبعيـة نقطة الانصهار ، والمنحني (OC) يميل بدرجـة طفيفـة ناحيـة اليسـار وهـو يبـين تأثـير الضغط علي درجة انصهار الثلج . كما يبين ان نقطـة الانصـهار للثلـج تنخفـض بواسـطة زيادة الضغط . أيضا درجة التحرر أحادية . كما هو مبين آنفا من قاعدة السطوح – F= 1 . 2 + 2 = 1

المنطقة او المساحة Region or Area

الشكل (3) يتكون من ثلاثة أسطح (ثلج – ماء – بخار) ، نفترض أننا أخذنـا كتلـة من الماء عند النقطة P ثم بعد ذلك غيرنا في الضغط ودرجة الحـرارة لتصـل الي النقطـة (q) نلاحظ تحول الماء كاملا الي بخار . وبالمثل لو أخذنا الدرجة والضغط للمـاء الي النقطـة (r) فإننا نلاحظ أن الماء سيتحول كاملا الي ثلج . وهـذا يفيـد علـي أنـه يوجـد ثـلاث منـاطق مختلفة ، لذا نجد من تطبيق القانون لقاعدة السطوح وجود اثنين من درجة التحرر = F) (2 = 2 + 1 – 1 وهما الضغط ودرجة الحرارة . وبالتالي لكل منطقـة مـن الثلـج ، مـاء ، بخار اثنين من درجة التحرر وتكون ثنائية التغيير .

النقطة الثلاثية The triple point

النقطة الثلاثية (O) وعندها وجود الثلاث مناطق في حالة إتزان وبتطبيق قاعدة السطوح فإننا نحصل (F = 1 – 3 + 2 = 0) لهذا فإن النظام لا يأخذ أي درجة من درجات التحرر أي صفر التغير وهذا يعني لو غير أي من الضغط او الحرارة فإنه يلزم تغيير في السطوح أي لو رفعنا درجة الحرارة فإننا نلاحظ تحول الثلج الي ماء (انصهار) أو خفضا درجة الحرارة فإن الماء يتحول الي ثلج وبالتالي تتغير السطوح من ثلاثة الي اثنين .

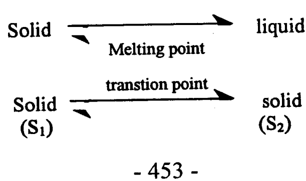
نظام الكبريت The Sulphur System

يوجد الكبريت المنفرد علي شكلين من الحالات الصلبة وهما الكبريت المعيني (Rhombic) والكبريت المنشوري (monoclinic) فعند تسخين الكبريت المعيني بسرعة عالية فإنه ينصهر عند 115° م ولكن لو سخنا ببطء شديد فإنه يتحول الي الكبريت المنشور وينصهر عند 120°م . ولو خفضنا درجة الحرارة تدريجيا للكبريت المنشوري فإنه يصل الي الكبريت المعيني كما هو ملاحظ من هذه المعادلة التحولية .

$$\text{rhombic sulphur} \underset{}{\overset{95.5^{\circ}C}{\rightleftharpoons}} \text{monoclinic sulphur}$$

هذا التحول الذي تم عند 95.5م . تسمي بدرجة التحول . وهذا يعني أقل من هذه الدرجة فإن الكبريت المعيني هو السائل وأعلي منها يكون الكبريت المنشوري هو السائل وفي حالة الثبات . وعند هذه الدرجة يوجد حالة إتزان لكل من النوعين فى آن واحد .

وفي هذه الدراسة يجب أن نفرق بين نقطة الانصهار ونقطة التحول . نقطة الانصهار تحول من شكل الي شكل آخر مثلا من صلب الي سائل ، أما التحول فإنه تحول من صلب الي صلب آخر ولكن مع اختلاف الشكل البللوري للمادة . فعند نقطة الانصهار نجد كمية من الحرارة الكامنة للتصعيد سوف تمتص كما يوجد اتزان بين الصلب والسائل . بينما في التحول كمية من الحرارة الكامنة للتحول سوف تمتص ويوجد اتزان بين الصلب والصلب الآخر .



والرسم التخطيطي لنظام الكبريت كما هو مبين بالشكل (4) يبين أنه ينقسم الي عدة منحنيات وعدة مساحات :

أولا : المنحنيات 1. Curves

نلاحظ وجود ست منحنيات لتبين الاتزان لكل سطحين كما يلي:

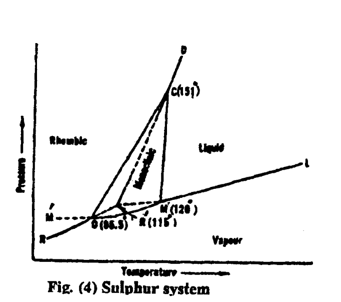


Fig. (4) Sulphur system

1 – المنحني (OR) (OP`) منحني الضغط البخاري للكبريت المعيني .

2 – المنحني (OM) (OM`) منحني الضغط البخاري للكبريت المنشوري .

3 – المنحني (M ℓ) (MR`) منحني الضغط البخاري للكبريت السائل .

4 – المنحني (OC) منحني التحول .

5 – المنحنى (MC) منحني نقطة الانصهار للكبريت المنشوري .

6 – المنحني (CD) (CR`) منحني نقطة الانصهار للكبريت المعيني .

وبالتالي يوجد سطحين لكل حالة اتزان علي طول كل منحني وبتطبيق قاعدة السطوح للنظام عند حالة الاتزان علي طول كل منحني لايجاد درجة التحرر F= 1 – 2 + 2 = 1 . مما يوضح أما ان نغير الضغط أو درجة الحرارة عند أي نقطة علي المنحني

1 – المنحني (OR) (OP`) الضغط البخاري للكبريت المعيني مع الحرارة . والنقطة (O) – 95.5م هي درجة التحول . فلو سخنا الكبريت المعيني لايحدث التحول للكبريت المعيني عند هذه النقطة (C) ، ومنحني الضغط البخاري للكبريت المعيني الثابت لنفس النوع من النقطة (O) حتي نحصل علي النقطة (R`) – 115م ، نقطة الانصهار للكبريت المعيني و (OR`) منحنى الضغط البخاري للكبريت المعيني الشبه مستقر ، والتي تكون مستمرة للمنحني (OR) .

2 – المنحني (OM) (OM`) منحني الضغط البخاري للكبريت المنشوري مع درجة الحرارة ويلتقي المنحني (RO) عند نقطة التحول (O) ، وهي نقطة ثلاثية الملتقي لثلاث

سطوح وهو الكبريت المعيني ، المنشوري وبخار الكبريت وهم في حالة اتزان . حيث ينصهر الكبريت المنشوري الي سائل عند (M) – 120م ، المنحني (`OM) والذي يقع فوق المنحني (OR) – يبين الضغط البخاري للكبريت المنشوري الشبه ثابتة .

3 – المنحني (`MR) ( M $\ell$ ) منحني الضغط البخاري للكبريت السائل والمنحنى ( M $\ell$ ) يلتقي بالمنحنيات `MR, OM عند النقطة (M) – نقطة ثلاثية حيث الكبريت المنشوري ، الكبريت السائل وبخار الكبريت في حالة اتزان `MR – يمثل منحني التبخير الشبه الثابت لبخار السائل ويلتقي منحني الشبه الثابت `OR عند النقطة `R . وتعتبر (`R) الشبه ثابتة للكبريت المعيني ، السائل ، البخار وهي نقطة ثلاثية .

4 – المنحني (OC) منحني التحول ، يبين تأثير الضغط علي درجة حرارة التحول (O) . ففي الكبريت المعيني ترتفع درجة حرارة التحول مع زيادة الضغط . حقيقة درجة حرارة التحول ترتفع بمقدار 0.05م لكل زيادة في الضغط الجوي . (OC) تنتهي عند (C) والتي يختفي عندها الكبريت المنشوري والنقطة (MC) تلتقي مع المنحنى (MC) عند النقطة (C) – 151م وعندها يكون كل من الكبريت المعيني والمنشوري والسائل في حالة اتزان في غياب السطح البخاري .

5 – المنحنى (MC) منحني نقطة الانصهار للكبريت المنشوري – تأثير الضغط على نقطة الانصهار – (120م) حيث درجة انصهاره ترتفع مع ارتفاع الضغط .

6 – المنحني (`CR) (CD) تأثير الضغط علي نقطة الانصهار الشبه ثابتة – 115م . للكبريت المعيني ، آخيرا المنحني (CD) – امتداد للمنحني R`C والذي يبين تأثير الضغط علي نقطة انصهار الكبريت المعيني الثابت ، ولذا فإنه من الممكن التحول الي الكبريت المنشوري من نهايته عند (C) .

التعريف بالمساحات Areas

يتكون نظام الكبريت من أربع مساحات وهم (ROCD),(COM),(DCML) and (ROML) للأنواع المعيني والمنشوري ، السائل ، والبخار علي الترتيب وهذه المساحات تدل علي نوع معين من الكبريت ، لذا فإن درجة التحرر مساوية للقيمة (2) أي أن $F = 1 - 1 + 2 = 2$ ، وبالتالي فالعاملين الأساسيين هما الضغط والحرارة . والسؤال الذي يفرض نفسه هو هل من الممكن وجود الأنواع الأربع في نقطة واحدة وفي حالة

اتـزان ؟ . قاعـدة السطـوح تجيـب علي هـذا السـؤال وهـو أن درجـة التحـرر تســاوي (-1) , -1 = 1 + 4 - F = 1 وهذه القيمة غير ممكنة أي وجود الأنـواع الأربـع في حالـة اتزان في وقت واحد مستحيل .

النقاط الثلاثية Triple points (O, M, C and R`)

رأينا من الدراسة السابقة لكل نقطة من هذه النقاط الثلاث لسطوح الكبريت وهـم في حالة اتزان . فكما هو ملاحظ مما تقدم أن كـل نقطـة ثلاثيـة قيمـة صفـر للتحـرر (Non-variant) (F) ومعنى أن أي تغير في الضغط او الحرارة فإنه يتبعه تغير في النظام (إختيار أحد الأنظمة) .

الأنظمة ذات المركبتين Two component systems

تشكل الأنظمة ذات المركبتين في سطح واحد أنظمة ثلاثية التنوع وهذا يعني نظام له قيمة (3) من درجة التحرر (F = 2 – 1 + 2 = 3) أي يضاف التركيب بجانب كـل مـن الضغط ودرجة الحرارة .

وللوصول الي معرفة سلوك مثل هذا النظام نرسـم مجسـم بثـلاث محـاور ذات زاويـة قائمة والمحاور هي التركيب ، الضغط والحرارة كما في الشكل(5 أ) .

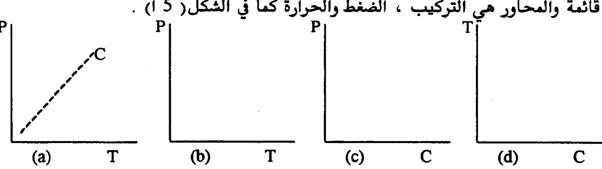


Fig. (5) PTC model resolved into planner pt, PC and TC diagrame

الشكل لثلاث متجهات ليس من السهل تمثيله علي الصفحة ، ولذلك فمن المناسب الرسم بين متجهين فقط والمتجه الثالث يحسب علي أنه ثابت ولذلـك نـأخذ شـكل ,(d) (c), b) والذي يمثل الضغط – الحرارة ، الضغط – التركيب ، الحرارة – الـتركيب علـي الترتيب . وتأثير الضغط علي اتزان الصلب – السائل صغير جدا بينما في مثل هذه الحالة فمن الضروري اضافة متغيران آخران هما الحرارة والتركيب ، وعليه يهمل معامل الضغـط

(تغير الضغط) للأغراض العادية وتكتب معادلة قاعدة الصنف $F = C - P + 2$ علي هذه الصورة .

(حيث الضغط ثابت) $F = C - P + 1$

وتسمى هذه المعادلة علي هذه الصورة بالصورة المختزلة لقاعدة الصنف حيث (F) تعطي القيمة المتبقية للتحرر للنظام ، وأشكال الاتزان لصلب – سائل فإن الحرارة – التركيب هو المطلوب

كما توجد بعض الأنواع للصلب – سائل وهي الثنائية الانظمة

1 – نظام فضة – رصاص **Silver –lead system**

تمتزج الفضة والرصاص بجميع النسب في الحالة المنصهرة بدون تكوين أي مكون كيميائي ومن ثم يوجد أربع سطوح لهذا النظام وهم صلب الفضة ، صلب الرصاص ، محلول الفضة ، محلول الرصاص . وأما البخار فيمكن إهماله حيث درجة الغليان لكل من الفضة والرصاص عال جدا . وهذا يعني علميا بأن الضغط ليس له تأثير علي الاتزان. والشكل التخطيطي لهذا النظام (حرارة – تركيب) شكل (6) .

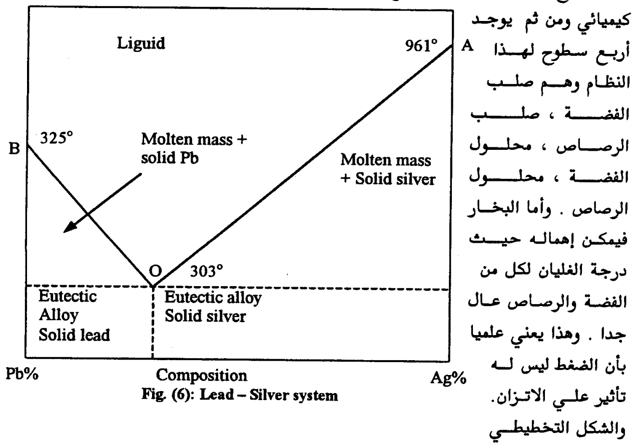


Fig. (6): Lead – Silver system

النقطة (A) تمثل نقطة انصهار الفضة النقية والنقطة (B) – نقطة انصهار الرصاص النقي . وبإضافة الرصاص الي الفضة نلاحظ انخفاض نقطة انصهار الفضة خلال المنحني

(OA) ، منحني انصهار الرصاص علي طول المنحني (OB) ، والذي يعتبر منحني نقطة الانخفاض أو درجة الانصهار – وأن أي نقطة علي (OA) ,OB0) تمثل حالة الاتزان بين صلب فضة ، صلب رصاص والسائل علي الترتيب . وطبقا لقانون قاعدة السطوح المختزلة $F = C - P + 1$, $F = 2 - 2 + 1 =$ وعلي هذا فان درجة التحرر واحد (التغير واحد) .

النقطة الاتزانية (The Eutectic point) – عند النقطة (O) حيث يلتقي كل من المنحنى (OA) ,(OB) وكلا الجانبين (A. B) في حالة اتان مع السطح السائل . هذه النقطة لفظ يوناني وهذا يعني سهل الانصهار (easy melting) والذي يبين الحرارة – التركيب للنظام صلب فضة / صلب رصاص / سائل والتي يكون عندها اتزان الخليط (يوتيكي الخليط) يوتيكي الحرارة)، (يوتيكي التركيب) . وعندها يكون تركيب الفضة والرصاص (تركيب 2.4٪ و 97.6٪ ودرجة حرارة الخليط 303م . انصهار الفضة 961م . اذا بتطبيق قاعدة السطوح $F = 2 - 3 + 1 = 0$ ∴ درجة التحرر (F) تساوي صفر أو عديم التغير وهنا أيضا لو غيرنا أي من الحرارة أو التركيب فإنه يحدث خلل ويتغير ويختفي واحد علي الأقل .

2 – نظام كلوريد البوتاسيوم – الماء — 2 – KCl-H_2O System

لا يكون كلوريد البوتاسيوم هيدرات عند إذابته في الماء ، كما يوجد أربع سطوح لهذا النظام KCl الصلب ، الثلج ، السائل ، البخار . شكل (7) . مخطط التركيب – الحرارة . كما هو يبين ثبات الضغط (واحد جو) ويتكون من منحنيين (AO) ويمثل الاتزان بين السائل والثلج، (BO) يمثل منحني الاتزان كلوريد البوتاسيوم الصلب والمحلول ، (AO) تأثير إضافة كلوريد البوتاسيوم على نقطة التجمد للماء (منحنى نقطة التجمد) والمنحنى (BO) يمثل

Fig. (7): KCl + H_2O system

زيادة كلوريد البوتاسيوم في المحلول المشبع مع درجة الحرارة ويعرف بمنحني نقطة التجمد ، والمنحني (BO) يبين زيادة كلوريد البوتاسيوم في المحلول المشبع مع درجة الحرارة ويعرف بمنحنى الاذابة لكلوريد البوتاسيوم .

منحنى (AO) – نقطة التجمد (A) تمثل نقطة التجمد للماء . وعندها يوجد ثلاث سطوح ثلج ، سائل ، بخار . وبإضافة كمية من كلوريد البوتاسيوم ينخفض نقطة التجمد للماء وباضافة كلوريد البوتاسيوم فان الثلج ينفصل علي طول المنحني (AO) حتى النقطة (O) ، وعندها يكون المحلول مشبع مع الاحتفاظ بكلوريد البوتاسيوم على أنه ملح . والنقطة (O) – درجة الحرارة (– 11م) وعلي طول المنحنى (AO) يوجد ثلج ، سائل، بخار في حالة اتزان ولهذا فان درجة التحرر (F) يساوي واحد $F = 2 - 3 + 2 = 1$.

منحنى الاذابة (OB) (The solubility curve OB) . المنحنى (OB) يمثل تأثير ارتفاع درجة الحرارة علي نظام كلوريد البوتاسيوم – المحلول المشبع – البخار كما نلاحظ ارتفاع درجة الحرارة مع اضافة كلوريد البوتاسيوم الصلب ولكن لا يصل في النهاية الي 100% عند النقطة (B) – وقربها من نقطة انصهار لكلوريد البوتاسيوم . درجة التحرر على المنحني (OB) تكون واحد أي $F = 2 - 3 + 2 = 1$ وهذا يعني كلوريد البوتاسيوم الصلب ، السائل ، البخار في حالة اتزان .

نقطة تجمد الهيدرات (Cryohydrate point) يلتقي المنحني (AO) والمنحني (BO) عند النقطة (O) وتعرف النقطة الاتزانية وعندها ينفصل كل من الثلج والصلب لكلوريد البوتاسيوم ، ويعرف النظام الذي يتكون من صلب + ماء (Cryohydrate) أي بالإغريقية (Frost water) المتجمد ، وعندها مخلوط يمكن تحضيره آليا لكل من بللورات الثلج وبللورات الصلب . ويمكن ملاحظة هذا لمخلوط الغير متجانس بواسطة منظار تليسكوبي . والصفات الفيزيائية مثل حرارة المحلول والكثافة هما وسيلة للقيم للمركبتين . وبتطبيق قاعدة السطوح $F = 2 - 4 + 2 = 0$ عند النقطة (O) توجد السطوح (KCl) ، ثلج ، سائل ، بخار) .

نقطة التجمد (Freezing point) شكل (7) يشرح تجمد الخاليط حيث عند إضافة ملح الي ثلج فإنه يصهره ودرجة حرارته تنخفض وتعرف درجة الحرارة علي هذه النحو (Cryohydric hydrate) وعلى الجانب الآخر لو أضفنا ثلج الي محلول مركز من

ملح فإن درجة الحرارة تنخفض علي طول المنحنى (BO) حتي يصل الي (O) مما يؤدي الي أقل درجة حرارة ممكنة يمكن الوصل اليها مع المخلوط المتجمد اما بإضافة ملح الي ثلج أو ثلج الي محلول الملح ، وأقل مخلوط متجمد سوف يؤدي الي :

1 – انخفاض درجة حرارة التجمد .

2 – ارتفاع درجة حرارة المحلول .

درجة حرارة التجمد لبعض مخاليط يمكن تجهيزها آليا كالاتي :

NH_4Cl + ice = - 15.4°C , KCl + ice = - 11°C

KI + ice = - 22°C , NaCl + ice = - 21°C

$CaCl_2 6H_2O$ + ice = - 55°C , $CaCl_2$ + ice = - 37°C

3 – كلوريد الحديديك + ماء — 3 – The $H_2O + FeCl_3$ System

يعطي كلوريد الحديديك مع الماء أربع مركبات هيراتية

1. $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$, 2. $Fe_2Cl_6\ 7H_2O$,

3. $Fe_2Cl_6 . 5H_2O$, 4. $Fe_2Cl_6\ 4H_2O$,

هذه الأنواع الاربع ثابتة التركيب ولها درجة انصهار مختلفة كما هو مبين بالشكل (8) كما وضحه روزيوم من نتائجه (Roozeboom) حيث عين نقاط الانصهار ومنحني الإذابة لهذه الأنواع المختلفة المكونة لكل نظام .

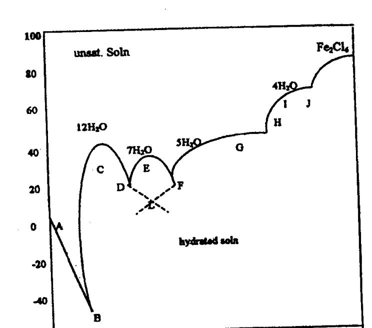


Fig. (8) : $FeCl_3 - H_2O$ System

المنحنى (AB) – الانخفاض في نقطة التجمد الماء بإضافة كلوريد الحديديك للماء حيث (B) نقطة الانخفاض وعندها يتكون بللورات

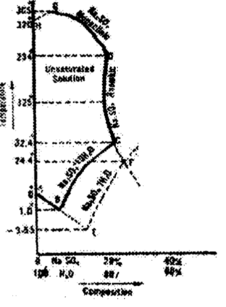
الحديديك 12 يد$_2$أ + بللورات الثلج، ووجـود المحلـول المشـبع والبخـار في حالـة اتـزان وبتطبيق قاعدة التحرر (F = 2 – 4 + 2 = 0) وباضافة كميـة مـن كلوريـد الحديديـك في النظام نلاحظ تلاشى الثلج الي مـاء (Vanishes) ويتكـون المنحـني (BCD) ويتكـون مـن مرحلة اخري للاتزان بين الملح (كلوريد الحديديك 12 يد$_2$أ) والمحلول ، البخـار ونقطـة الانصهار – تقع عند 37م . وعندها يكون كل من الصلب والسائل متساويين في الـتركيب ، وباضافة كمية اخري من كلوريد الحديديك الي المحلول فإنه يتعين حدوث مركب جديد من الهيدرات وهو سبعة جزئ من الماء والذي يظـهر عنـد (D) – 27.4م وعندهـا يتكـون أربع سطوح 12 جزء و 7 جزء من ماء مع كلوريد الحديديك والمحلول والبخـار في حالـة اتزان (النقطة رباعية) .

والنقطة (D) – نقطة انتقالية (Transition point) وعندهـا يوجـد نوعـين مـن السطوح الصلبة 12 جزئ ، 7 جزئ من الماء – كلوريد الحديديك ، بينما في هذا المخلوط واحد من السطوح الصلب (Cryohydric hydrate) واحد من هـذه المـواد الصلبـة عبـارة عن ثلج ولو استمرت عملية الاضافة فإننا سوف نتحـرك علـي طـول المنحنـى (DEF) – ويمثل اذابة كلوريد الحديديك سبعة جزء مـاء – درجـة انصـهار (E) – 35.5م، النقطـة (F) نجـد المركـب السباعي والخماسي في حالـة منفصلـة كمخلـوط متواجـد ، المركـب الخماسي والمركب الرباعي يعطيـان حالـة اتـزان عنـد النقطـة (G) – 57م ، وكذلـك (I) 73.5م نقطتا الانصهار علي الترتيب .

أخيرا علي طول المنطقة سوف نحصـل علـي منحـني الانصـهار للمركـب الخماسـي والرباعي علي الترتيب . وأخيرا نحصل علي الملح كلوريد الحديديك Fe_2Cl_6 ، وبتطبيـق قاعدة السطوح سوف نحصل علي النقطة الرباعية F = 2 – 4 + 2 = 0 ، وللنقطـة الثلاثية F = 2 – 3 + 2 = 1 .

نظام ماء – كبريتات النحاس H_2O – $CuSO_4$ System

توجد كبريتـات الصوديـوم علـي هيئـة مجموعتـين مـن الهيـدرات أولهـا كبريتـات الصوديوم عشرة جزء ماء والثانية سبعة جزء ماء واما كبريتات الصوديوم اللامائيـة يوجـد علي هيئة بللورات منشورية اما أومعيني (monoclinic & rhombic) كما ان كبرتيـات الصوديوم والماء يمكن توضيحه في الشكل (9) . النقطـة (A) تمثـل نقطـة التجمـد للمـاء .


Fig. (9): $N_2O + Na_2SO_4$

فبإضافة كبريتات الصوديوم يحدث انخفاض لنقطة التجمد للماء للمنحنى (AB) . (BC) إذابة كبريتات الصوديوم عشرة جزئ ماء درجة الحرارة – 32.4م عند (C) ، وأعلى من (C) فإن المركب عشرة ماء يختفي على طول المنحنى (CD) – ويمثل اذابة بلورات كبريتات الصوديوم المعينى . ويبين انحناء المنحني أنه لا يشبه مركب كبريتات 10 ماء .

وكما هو ملاحظ أولا أن اذابة المركب اللامائي تقل مع ارتفاع درجة الحرارة ثم تزداد ثانيا لتصل الي 125م ، وتذب كمية من المادة بزيادة درجة الحرارة ، ولكن بين 125م ، 234م ، وعندما تصل الدرجة الي 234م . (D) سيظهر المركب المنشوري وعندها يكون كل من المعيني والمنشوري في حالة اتزان مع المحلول المشبع ، ومنحنيات الاذابة (CD), BC) يلتقيان عند النقطة 32.4م . وهنا يكون المحلول مشبع مع وجود الملحين . كما أنه عند النقطة (C) يوجد أربع اصناف كبريتات الصوديوم عشرة ماء + كبريتات الصوديوم عشرة ماء + كبريتات الصوديوم + المحلول + البخار في حالة اتزان ، = F & (F = 2 – 4 + 2 = 0) 0 . والنقطة (C) ليست انصهار بل انها درجة تحول أي 10 ماء الي المركب اللامائي .

$$Na_2SO_4\ 10H_2O \xrightarrow{32.4^\circ} Na_2SO_4 + Solution$$

فلو سمحنا للمحلول المشبع بكبريتات الصوديوم المعيني اللامائي يبرد على طول الخط (DC) فإن المركب 10 ماء سوف يترسب عند (C) وفي بعض الأحيان لا يحدث هذا والشكل اللامائي يظل في منطقة الشبه اتزان ، ويظل التركيب كما هو من النقطة (C) وحتي النقطة F 24م وعند (F) يتكون مركب جديد من سبعة جزئ ماء وينفصل من المحلول ولا يتكون هذا الابعد اختفاء 10 جزء ماء . وتحت هذه الظروف فالمنحنيات الشبه متزنة (BE), (EF) سوف نحصل عليها ، وعليه سوف يوجد ثلاثة اصناف وهم فعند المنحنى EF – يمثل منحن الاذابة للمركب السباعي والنقطة E تمثل رباعية الاصناف وتتكون من المركب السباعي ، الثلج ، المحلول ، البخار في منطقة الشبه متزنة

(metastable equilibrium) والنقطة (F – 24.4م) نقطة الانتقال والتي عندها المركب السباعي واللامائي مع المحلول في نقطة شبه اتزان .

$$Na_2SO_4\,7H_2O \rightleftharpoons Na_2SO_4 + Solution$$

وكما هو موضح في المنحنى (EF) أن المركب السباعي اكثر اذابية من المركب عشرة جزئ ماء وبإضافة ملح من المركب 10 جزء ماء سوف يؤدي الي زيادة الملح ليحدث له ترسيب علي هذا الشكل ويتكسر علي طول المنحنى (BC) .

أنظمة ثلاثية المكونات Three Component Systems

وهذا النوع من الانظمة الثلاثية المكونات عند تطبيق قاعدة الصنف علي هذه الصورة $F = 3 - P + 2 = 5 - P$ فعندما توجد المكونات في صنف واحد فإن $F = 4$ أي ان هذا النظام يأخذ أربع متغيرات (درجة الحرية) وهم الحرارة ، الضغط واثنين من متغيرات التركيز للمكونات الثلاث . والتمثيل التخطيطي لمكونات هذا النظام الثلاثة يحتاج لشكل أربع محددات . كما أنه من الصعب تمثلها علي الورق . ولهذا فإن جدول الأنظمة الثلاثية عادة ما يمكن تمثيلها عند ثبوت الضغط وليكن الضغط الجوي (atmospheric pressure) كذلك عند ثبوت درجة الحرارة ايا كانت قيمتها . وبثبوت اثنين من المتغيرات علي هذا الشكل ، فان اثنين من حدود التركيز يمكن تغييرهم باستقلالية ، وبالتالي يعطي الشكل له علي هيئة مسطح . ففي حالة مخلوط المكون الثلاثي . التغير في التركيب والتعبير عنه يكون من الأنسب بمثلث متساوي الأضلاع . هذه الطريقة قد اخذت بواسطة العالم جي . استوك (Gstock) واستخدمها العالم روزبووم (roozeboom) .

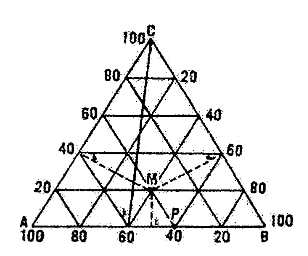


Fig. (10) Diagram for three component system

ولتفهم ولتيسير الرسم للنقاط خلال التركيبات المختلفة علي المثلث المتساوي الاضلاع في الارتفاعات (الاضلاع) تقسم الي عدة أقسام متساوية كلما كان التقسيم صغير كلما كان الوصول الي نسبة المكونات بصورة أدق . وكل جانب من جوانب المثلث يقسم بخطوط متساوية ومتوازية لضلع من الاضلع وبالعكس من الناحية او الجانب الآخر بالمقابل . كما في هذا الشكل (10) . ومن هذا نلاحظ الخطوط المتوازية المارة بالمثلث تشير مثلا الي زيادة نسبة المركب (A) من المنطقة (a`) حتى القاعدة (BC) وحتى 100% للمنطقة (A) وبالمثل للمكونين (B,C) وأو الخطوط العمودية المبنية بالمسافات (Ma, Mb, mc) لكل من المكونة (A) والمكونة (B) والمكونة (C) التركيبية عند المركز (M) تمثل كما هو واضح (40% لـ A) ، (40% لـ B) ، (20% لـ C) ، وناتج الشكل الموضوع ماهو الا مجموع المسافات الثلاث عند أي نقطة المثلث المتساوي الإضلاع المرسوم ، عموديا علي الجوانب الثلاث . وما هى الا ارتفاع المثلث . والنقطة الموجودة علي احد الجوانب (الضلوع) تشير الي نسبة اثنين من المكونات فقط ، فمثلا عند النقطة (P) تبين نسبة اثنين من النظام 40% للمركب A + 60% للمركب B ، وبالمثل علي الجوانب الاخري علي طول كل من (BC) ، (AC . كما أنه عند النقطة (k) فان قيمة (C) تساوي صفر بينما تساوي 60% للمركب A + 40% للمركب B .

كما أنه أيضا توجد انظمة ثلاثية اخري للسوائل . وتنقسم الي ثلاثة اقسام ونكتفي بذكر أنواعها فقط .

1 – زوج وحيد محدود الامتزاج — 1 – One pair partially miscible

2 – زوجين محودين الامتزاج — 2 – Two pair partially miscible

3 – ثلاثة ازواج محدودة الامتزاج — 3 – Three pair partially miscible

فمن أمثلة النوع الاول : الكلوروفورم وحمض الخليك والماء ، حيث ان الماء يمتزج مع حمض الخليك بجميع النسب ، وكذلك حمض الخليط يمتزج مع الكلوروفورم ايضا بجميع النسب ، بينما الزوج الوحيد وهو محدود الامتزاج الكلوروفورم والماء .

ومن أمثلة النوع الثاني . خلات الايثايل والبيوتايل العادي والماء . حيث الاول والثاني يمتزجان بجميع النسب . ولكل الثاني والثالث يكونا سطحين منفصلين وكذلك الاول والثاني ايضا يكونا سطحين منفصلين عند نسب معينة .

اما النوع الاخير : وهذا النوع ما يعرف بان الثلاثة يكونوا اسطح منفصلة . ولمعرفة الاشكال فإنه يمكن الرجوع الي المراجع حتي تعرف كيفية او رسم هذه الاشكال الثلاثة علي ضوء الشكل السابق .

قانون التوزيع The Distribution Law

لو أذيبت مادة صلبة او سائلة بين سائلين غير ممتزجين معا أي مكونا سطحين منفصلين . فإننا نحصل عند ثبوت درجة الحرارة وباضافة المادة توزيع لهذه المادة المذابة نفسها بين المذيبين الاخريين حتى الوصول الي حالة الاتزان . وعند هذه الظروف فان معدل مرور الجزيئات خلال السطح الفاصل للمذيبين من واحد لآخر بنسبة إذابته في واحد عن الاخر .

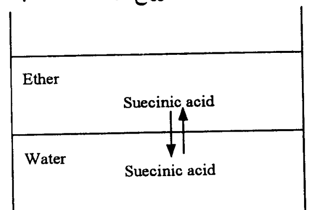


Fig. (11) Distribution of scenic acid between water and ether

فمثلا عند اضافة حمض السكسنيك وبكميات متغيرة كما في الشكل (11) . نلاحظ أن الحمض يوزع نفسه بين

Table (1) Showing the distribution of succinic acid and iodine

Sneeinic acid between H_2O and ether at 15°C		Iodine between CS_2 and H_2O at 18°C.	
Grams of acid in 10 ml of;		Grams of iodine in 10 ml of;	
water	ether	CS_2	H_2O
0.024	0.005	1.74	0.0041
0.070	0.013	1.29	0.0032
0.121	0.022	0.66	0.0016
$K_D = 5.3 \pm 0.1$		$K_D = 410 \pm 10.0$	

السطحين المنفصلين عند أي درجة حرارة ثابتة . وأن نسبة تركيز الحمض بين السائلين ثابتة . كما ينص هذا القانون $\frac{C_1}{C_2} = K_D$ عند ثبوت درجة الحرارة حيث C_1 تركيز الحمض في الماء ، C_2 تركيز الحمض في الايثير ، KD – تعرف بمعامل التوزيع او معامل التجزئ Partition coefficient . كما هو الحال عند اضافة اليود الي كل من

ثاني كبريتيد الكربون والماء . كما أن مثل هذا السلوك في حالـة المـزدوج غـاز – سـائل ، صلب – سـائل ، سـائل – سـائل أو أنظمـة اخـري . كمـا لاحـظ العـالم نرنسـت 1891 (Nernst 1891) أن هذه النسبة ثابتة مادام الـوزن الجزيئ للمـادة المذابـة نفس الـوزن للجزيئ فلي المذيبين ، بمعنى انه لايحدث تجمع او تفكك للمادة عند الاضافة . كما هـو ملاحظ من الجدول وان قيم التوزيع لبعض المركبات ثابتة مع اختلاف تركيز المذيب عنـد ثبوت درجة الحرارة .

اسئلة علي الاتزان الغير متجانس – قاعدة الصنف

1 – ماذا يعني بالعبارات الاتية : أ – المكونات ب – السطح جـ– درجة التحرر

بين كم عدد درجات التحرر الخاضعة للانظمة الآتية :

a – $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$

b – $NH_4Cl(g) \rightleftharpoons NH_3 + HCl$

c – $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$

d – $NaSO_4\ 10H_2O \rightleftharpoons Na_2SO_4$ + liquid

2 – اثبت قاعدة جيبس للوجوه ، اشرح العبارات الداخلة فيـه . ثـم طبـق هـذه القـاعدة لنظام الماء مستعينا في الشرح بالشكل المعد لذلك .

3 – اكتب باختصار عن الصيغة التآصيلية لأشكال الكبريت في صيغة قاعدة السطوح .

4 – اشرح العبارات الاتية :

أ – نظام ثنائي المكون ب – النظام الثابت جـ – النظام المتحول

وضح بالشرح

5 – تحت أي من الظروف نحصل علي كل من :

أ – الثلج ب – كبريتات الصوديوم المائية

جـ – كبريتات الصوديوم اللامائية من محلول كبريتات الصوديوم

ثم اعطي شرح لكل طريقة مستخدما لكل حالة

6 – اكتب بالتفصيل عن انظمة ثلاثي المكون .

الباب الرابع عشر

الغـراونيــات
The Colloids

عند إذابة كمية معلومة من مادة اليوريا او كلوريد الصوديوم في كمية كافيـة مـن مـاء فان المادة سوف تتفتت علي هيئة جزيئات منفردة او أيونات وتتوزع مختفية في كل جـزء من الماء . هذا المخلوط المكون من مادتين أو أكثر من المواد الجزيئية أو الايونية المنتشرة في وسط آخر مثل الماء يعرف بالمخلوط الحقيقي True solution ، ونظرا لان تلك الايونـات او الجزيئات لايمكن رؤيتها في الماء فإنها تعرف بالمخاليط المتجانسة .

إذا سحق الطمي او الطباشير سحقا دقيقا أيا كانت الكمية صغيرة أم كبيرة ثم خلط بالماء فان المحلول الناتج يسمي بالمعلق (suspension) حيث ان الطمي او (الطباشـير) لا يمكن تجزئته الي جزيئات منفردة او الي أيونات لـذا نجـد أن الجسـيمات ذات الأحجـام الدقيقة منه ترسب ببطء ، في حين تترسب الجسيمات ذات الحجم الأكبر بسرعة اكبر ، وليس من الممكن تصغير حجم جزيئات الطمي او الطباشير الي الحجم الجزيئي او الايوني ولذلك فان معلقهما سوف يبقي في المحلول عديم الذوبان ، ويقال حينئذ ان هـذا الخليـط من الماء ، والطمي (أو الطباشير) غير متجانس .

وفيما بين المحلول الحقيقي والمعلق توجـد مخـاليط تتكـون مـن مـادتين تكـون فيـه جسيمات المادة الغير قابلة للذوبان مجزأة تجزيئا دقيقا لدرجة أنـها لاتترسـب ولا يمكـن فصلها بطرق الترشيح العادية ، وتكون الجسيمات في ذلك المخلـوط أصغـر مـن جسـيمات المعلق ولكنها اكبر من جسـيمات المحلـول الحقيقـي وتعـرف تلـك المخـاليط بالغروانيـات المعلقة ، او الأنظمة الغروية .

والغروانيات عبارة عن مواد تتكون من صنف مستمر متجانس يعرف بالوسـط الناشـر (dispersion medium) او الصنف الخارجي ، وجسيمات لوسط غـير مسـتمر تعـرف بالوسط المنتشر (dispersed medium) او الصنف الداخلـي ، فالحـبر الهنـدي وغـروي الكبريت ، اللبن ، غروي كل من النشا والصمغ العربي في الماء ومصل الدم تعتبر جميعها أمثلة للغروانيات .

أول من درس الغروانيات بطريقة تصنيفية هـو العـالم سـيلمي Selmi (1843) فقـد حضر محاليل غروية تعرف أيضا بالصول (Sols) من الكبريت ، ازرق بروسيا والكازيين، واستنتج من دراسته أنها ليست محاليل حقيقية ولكنها عبارة عـن معلقـات في المـاء . وفي عـام (1861) درس تومـاس جراهـام Thomas Graham عمليـة انتشـار بعـض المـواد المختلفة من مخاليط خلال أغشية (membrane) ووجد أن لبعضها معدل انتشـار سـريع خلال الاغشية والبعض الآخر له معدل انتشار بطئ وطبقا لمعدلات انتشارها رتب جراهـام جميع المواد في مجموعتين مواد بللورنية Crystalloide ومواد غروية Colloids .

والمجموعة الاولي من المواد ذات اوزان جزيئية صغيرة نسبيا ومن أمثلتها : أملاح اليوريا ، السكر ، وكما ذكر سابقا توجد جسيمات في تلك المواد علـي هيئـة جزيئـات او أيونات منفردة في المحلول وهي سريعة الحركة ولا تري بالعين المجردة ولذلك فإنها تكون سريعة الانتشار خلال الأغشية ويمكن لتلك المواد ان تتبلـر بسـهولة مـن المحلـول ولذلـك سميت بالمواد البللورانية

والمجموعة الثانية من المـواد مثـل البروتين ، تـانين ، البومـين ، الجيلاتـين ، والغراء والنشا بطيئة الحركة نسبيا ولها ميل بطئ (أو النفاذية) للانتشار عـبر الاغشـية ، ولذلك سميت بالغرويات ، نسبة للغراء (Koll-glue) and (eidos like) أي الشـبيه بالغراء وتكون جسيمات المادة الغروية اكبر بكثير وقـد تتكـون مـن مجموعـات لمئـات مـن الجزيئات عادية الجسم ، أو حتى تكون عبارة عن جزئ واحد كبير جدا مثل (البورتين) وتكون المادة الغروية عند الحصول عليها من عملية تبخير المذيب في حالـة امورفيـة (غـير متبلرة) وصلبة واضحة . وفي الحقيقة تكون البروتينات كبيرة في حالة متبلـرة عنـد تبخـير المذيب . بالرغم من ذلك فإنها لا تنفذ خلال الأغشية .

وان التفرقة بين المواد البللورانية والغروية انما تعتمد في الحقيقة علي الحجم النسبي للمادة وذلك لان كثيرا من المواد يوجد في كل من الحالة الأمورفيـة والبللورانيـة . ويعتـبر غروي الفضة وأملاح الفضة أمثلة لذلك .

ولغرض تصنيف المـواد – اسـتخدم جراهـام الجـهاز الموضـح بالشـكل (1) ، يعـرف بجهاز الدياليز (Dialyser) وتعرف العملية نفسها بالدياليز (Dialysis) .

وحيث ان المعلق الغروي للمادة هو عبارة عن مرحلة وسطية بين المحلـول الحقيقـي والمعلق ، وليس من الممكن وضع خط فاصل بين المحاليل الحقيقية (الايونية او الجزيئية)

والغرونيات العالقة في ناحية ، وبين الغرونيات المعلقة والحبيبات ذات الاحجـام الكبيرة العالقة من الناحية الاخري في المقابل . حيث يوجد تغير تدريجي من نوع الي النوع الآخر في الانظمة ، وعلـي أي حال ، فان النظام الغروي يتميـز ببعـض الخـواص الـتي يمكن ان نضعه في مجموعة معينة منفصلة اذ ان خـواص الغرويات وسلوكها تعتمد اساسا علـي حجـم الجسـيمات وشكلها وشحنتها ، ويوضح الجدول (1) بعض الخواص المميزة للغرويات ومقارنتها بالمحاليل الحقيقية والمعلقات الخشنة .

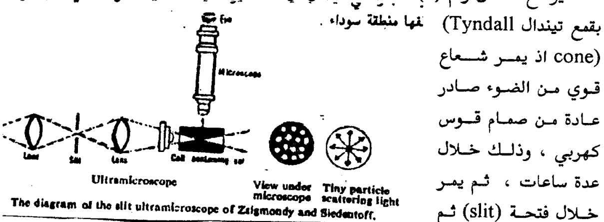
Fig. (1)

جدول (1) بعض خواص الأنظمة المنتشرة المختلفة

الخواص	المحلول الحقيقي	المحلول الغردي	معلق الجسيمات الخشنة
حجم الجسيمات	A° 10 – 1	A° 10 – 10	اكبر من 10 A°
طبيعة الجسيمات	جسيمات الذرات الذائبة عن جزيئات اما عادية او أيونية	الجسيمات تكون اكبر ويمكـن أن تتكـون تجمعات لمئات من الجزيئات عادية الحجـم او مـن جزئ منفـرد كبـيرة الحجـم مثـل البروتين	تتكون الجسيمات يغر منظمـة مـن آلاف وغالبا ملايين من الجزيئات
التجمعات	تحتـوي الجسيمات علـى 2 – 10 ذرة	تحتوي الجسيمات علي 10^2 - 2 ذرة	تتكون الجسيمات اكـثر مـن 10^2 ذرة
الصنف او الطور	متجانس	غير متجانس	غير متجانس
الشكل	-	بيضـاوي – خطـي – ملفـوف – عضـوي – صفائح	غير منتظم
الشحنة علي	اما تكون أيونات موجبة أو سالبة او جزيئات متعادلة	أما موجبة او سالبة الشحنة	قد تكـون متعادلـة او موجبـة او سالبة الشحنة.
امكانية رؤيتها	الجزيئـات او الأيونـات بواسـطة الميكروسـكوب الالكتروني	يمكـن رؤيـة الجسـيمات بواسـطة الميكروسـكوب الفوقي ، لا يمكـن رؤيتـها بواسطة الميكروسكوب العادي.	يمكـن رؤيـة الجسيمات بواسـطة العين المجردة او بالميكروسـكوب العادي 10639582
القابلية للترشيح	تمر خلال مرشحات عاليـة الدقة	تمـر خـلال ورق الترشـيح ولكـن يحجـز بواسطة المرشحات العالية الدقة	لا تمـر خـلال اوراق الترشـيح العادية
الانتشار	تنتشر بسرعة ويحـدث لـها دايالِيز خلال الأغشية	تنتشر ببطء شديد والجسيمات الأصغر هـي فقط التي يحدث لها دايالِيز ولكن ببطء جدا.	لا تنتشر الجسـيمات ولا يمكـن ان يحدث لها دايالِيز خلال الأغشية
تشتت الضوء	لا تحـدث تشـتت للضـوء مثلها مثل السوائل النقية	تشتت الضوء	تشتت الضوء وينكسر
تأثير الجاذبية	لاتتأثر	لاتترسب في القاع تحت تأثير الجاذبية	تترسـب فـي القـاع تحـت تـأثير الجاذبية
الأمثلة	اليوريـا – السـكر كلوريـد الصوديوم في الماء .	اللبن – كوتش المطاط – الضباب – الصمغ	الطمي - الرمل

الميكروسكوب الفوقى Ultra-microscope

يوضح الشكل رقم (2) تخطيطا لجهاز فون الميكروسكوب الذي يعتمد علي ما يعرف بقمع تيندال (Tyndall cone) اذ يمر شعاع قوي من الضوء صادر عادة من صمام قوس كهربي ، وذلك خلال عدة ساعات ، ثم يمر خلال فتحة (slit) ثم يدخل خلال الخلية



The diagram of the slit ultramicroscope of Zsigmondy and Siedentoff.

التي تشتمل علي الصول – في اتجاه أفقى . وينظر الي الخلية خلال ميكروسكوب موضوع بزاوية قائمة بالنسبة لمسار الضوء (عمودى) وحيث أن جسيمات الغروي تشتت الضوء في جميع الاتجاهات ، فان الجسيمات سوف تبدو علي هيئة جسيمات صغيرة دقيقة ، لامعة تتحرك عشوائيا (الحركة البراونية) ويتكون خلفها منطقة سوداء .

تقسيم الغروانيات :

توجد ثمانية تقسيمات ممكنة للمحاليل الغروية مبينة في الجدول رقم (2)

الوسط المنتشر	الوسط الناشر	التسمية	الأمثلة
غاز	غاز	مخاليط غازية	لا يوجد هذا النوع نظرا لأن جزيئات الغازات تنتشر في بعضها البعض مكونة صنفا واحدا متجانسا
غاز	سائل	رغاوي	رغاوى الصابون
غاز	صلب	رغاوي صلبة	هواء منتشر في صلب مثل المعادن – الزجاج وعديد الاستيارين الرغوى .
سائل	غاز	الضباب	السحاب ، الضباب ، الأيروسولات
سائل	سائل	مستحلب	اللبن المتجانس ، ماء في زيت ، ماء في بنزين
سائل	صلب	هلامي – جل	الحلوي – الجيلي – اليجلاتين ، سيليكا – جل – هيدروكسيد الحديديك الهلامي .
صلب	غاز	الدخان	دخان التبغ (الكربون المعلق) أو الدخان . دخان الكربون المنتشر في الجو . أبخرة كلوريد الأمونيوم في الجو ، أو أبخرة اليوم أو التراب المعلق في الجو
صلب	سائل	صول	الكازبين المعلق في الماء ، كبريتيد الزرنيخور ، صول الذهب ، كلوريد الحديديك .
صلب	صلب	السبائك	السبائك ، الزجاج المكون ، المخاليط البللورية ، المعادن .

الغرويات الليوفوبية والليوفيلية Lyophobic and Lyophilic Colloids

قام بيرين وفروندلش (Peiren and Freundlich) بتصنيف الغرويات الي مجموعتين ليوفوبية وليوفيلية . ويعني لفظ ليوفوبي – الكاره – أو الخائف من السائل . فالبنسبة للصولات الليوفية أي لا يوجد تجاذب بين الجسميات المنتشرة والوسط الناشر وتعتمد علي ثبات هذه الصولات أساسا علي شحنة الجسيمات . وإذا استعمل الماء كوسط ناشر لهذه الجسيمات العالقة فان المسمي يعدل الي لفظ هيدروفوب بدلا من لفظ (ليوفوبي) وعادة تكون الصولات الهيدروفوبية أو الليوفوبية غير ثابتة جدا . وعندما تترسب الغرونيات الليوفوبية ، فانه لا يمكن تحويلها مباشرة الي الشكل الغروي ، ولذلك فإنها تعرف بالغرونيات غير الانعكاسية (Irreversible Colloids) .

وتعنى كلمة ليوفيلي – المحبة للسائل – حيث يوجد تجاذب بين الجسيمات المنتشرة والوسط الناشر – والغرونيات الليوفيلية أكثر ثباتا من الصولات الليوفوبية . ومن جهة أخرى فإنه يمكن إعادتها مرة اخري الي الصورة الغروية ولذلك فإنها تعرف بالغرونيات الانعكاسية (reversible coloids) ويوضح الجدول رقم (3) بعض الخواص للصولات الليوفوبية ، والليوفيلية .

الخــواص	الكـاره	الذى له ميل
1 – الثبــات بالنســبة للتجلــط بواســطة الاليكتروليت	ضعيف	ضعيف
2 – إمكانية الرؤية عن طريق الميكروسكوب الالكتروني الفوقي الميكروسكوب	جيدة	رديئة
3 – الضغط الأسموزى	صغيرة جدا	يمكن اعتبارها
4 – الأمثلة	الذهب ، الفضة كلوريد الفضة	حمض الساليساليك والكوتش والالبومين.

تحضير المحاليل الغروانية Preparation of colloidal solutions

يمكن تحضير الالكتروليتات الغروية (الصابون – المنظفات الصناعية) وكثير من المواد العضوية مثل الجيلاتين ، الصمغ العربي والنشا من المحاليل ليوفيلية وذلك عن طريق عمليات الاذابة في الماء (hydrophobic colliod) .

اما النوع الآخر وهو الهيدروفوبـي hydrophopic (الكاره للماء) فيمكـن تحضـيره بطريقتين اساسيتين وهما (أ) التكثيف ، (ب) التشتت .

الطريقة الأولي :

طرق التكثيف Condensation methods

تعتمد هذه الطريقة علي تحويل الايونات او الجزيئات الموجودة في المحلول الحقيقي True solutions الي الجسيمات ذات أبعاد غروانية وذلك عن طريق تفاعلات كيميائية ، ولقد استخدمت أنواع مختلفة من التفاعلات الكيميائية في تحضير المحاليل الغروانية عن طريق عمليات التكثيف وهي :

أ – **الاختزال Reduction** وهي طريقة عامة تستخدم لتحضـير غروانيـات المعـادن مثل غروي الذهب ، وغروي الفضة ، اللذان يمكن تحضيرهما عن طريق اخـتزال محلـول مخفف من ملح الفلز بتأثير بعض العوامل المختزلة العضوية مثل إضافة التأنين الي محلول كلوريد الذهب ليعطي غروي الذهب الأحمر ، وكذلك باختزال كربونـات الفضـة بواسـطة حمض التانيك (Tannic acid) ليعطي غروى الفضة .

ب – **الأكسـدة Oxidation** ومـن أمثلتـه غـروي الكـبريت الـذي يمكـن تحضـيره بسـهولة وذلـك بأكسـدة كـبريتيد الهيدروجـين حيـث يمـزج كـلا مـن محلـول كـبريتيد الهيدروجين وثاني أكسيد الكبريت بنسب قياسية stoichiometric ratio للحصول على صول (غروي) الكبريت . وأيضا لو ترك كـبريتيد الهيدروجـين في الجـو مـدة أطـول فإنـه يتحول بفعل أكسدة الجو ينفصل الكبريت ويصبح معلقا في الوسط الناشر (الماء) كما هو في المعادلة الآتية :

$$4H_2S + 2O_2 \longrightarrow 4H_2O + 4S$$

كما يحضر أيضا غروي ثـاني أكسـيد المنجنـيز وذلـك بإضافـة محلـول فـوق اكسـيد الهيدروجين الي محلول برمنجنات البوتاسيوم بطريقة قياسية ثم يرج المحلول جيـدا ففـي أثناء المزج يتكون صول ثاني اكسيد المنجنيز سالب الشـحنة نتيجـة لامـتزاز أيونـات مـن قلوي الذي يتكون أثناء عملية المزج بين فوق اكسيد الهيدروجين والبرمنجنات .

جـ – **التحلل المزدوج Double decomposition** غروي كبريتيد الزرنيخوز يمكن تحضيره وذلك بإضافة كبريتيد الهيدروجين على أكسيد الزرنيخور .

$$As_2O_3 + 3H_2S \longrightarrow As_2S_3 + 3H_2O$$

يحضر 1% محلول من أكسيد الزرنيخور في الماء الساخن يبرد المحلول ثم يرشح . وناتج المحلول بعد ذلك حمض الزرنيخور حيث يضاف تدريجيا الي 200 مل من ماء مشبع بكبريتيد الهيدروجين . بإمرار تيار من كبريتيدي الهيدروجين خلال المحلول حتي إنفصال الصول الأصفر . والزيادة من كبريتيد الهيدروجين يزاح بالتسخين أو الأفضل بإمرار غاز مستمر من الأيدروجين خلال المحلول .

د – التحلل المائي **hydrolysis** بهذه الطريقة يحضر صول هيدروكسيد الحديديك وذلك بإضافة كمية صغير من محلول مركز من كلوريد الحديديك الي كمية وفيرة من الماء الساخن (60°م) مع التقليب المستمر ويحدث التحليل المائي لكلوريد الحديديك في الحال.

$$FeCl_3 + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3HCl$$

ويتكون محلول احمر غامق من صول هيدروكسيد الحديديك وهذا الغروي ثابت تماما ويمكن تنقيته بواسطة عملية الدياليز .

هـ – تبادل المذيب **Exchange of solvent** يتلخص هذا المبدأ العام في انه اذا كانت مادة (x) ولكن لا تذوب في (z) فان المادة (x) سوف تصبح معلقة غرويا عندما تخلط محلولها في (y) مع كمية وفيرة من (z) ويجب ان يكون المذيبين (y) ,(z) لهما قابلية الامتزاج ببعضهما البعض ومثال ذلك تحضير صول الكبريت بإضافة محلول كحولي مشبع من الكبريت الي الماء .

ثانيا : طرق الانتشار . Dispersion methods

حيث تكون المادة في حالتها الابتدائية على هيئة كتل والتي يجري لها عملية تفتيت الي جسيمات صغيرة ذات حجوم غروية وذلك باستخدام طرق مناسبة ومن أهم هذه الطرق ما يلي :

أ – الانتشار بالكهرباء : طريقة القوس الكهربي لبريديج وفي هذه الطريقة تصطدم شرارة كهربية – تحت سطح ماء التوصيل بقطبين من الفلز المراد انتشاره وتؤدي الحرارة الزائدة الناتجة عن القوس الكهربي الي تحويل الفلز الي ابخرة والتي في الحال تبرد ثم

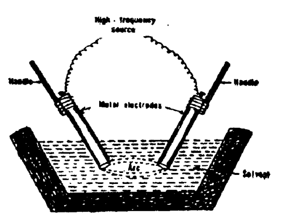


Fig. (3): Bredig's arc method

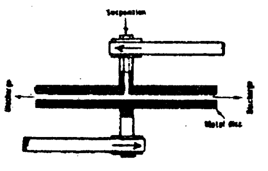


Fig. (4): Disc mill

تتكشف الي جسيمات ذات احجام غروية وذلك بواسطة تأثير الماء الثلجي في الحمام المائي كما هو موضح في الشكل (3) .

ب – الانتشار الميكانيكي : وفي هذه الطريقة حيث يمرر معلق خشن من المادة خلال سطحين ذات قرصين والتي تدور بسرعة عالية جدا 7000 دورة في الدقيقة وفي اتجاهين متضادين ، وفي خلال هذه الاثناء يتعرض المعلق الخشن خلال القرصين لقوة تحطيم قوية ، وتنكسر الي جسيمات ذات أحجام غروية ويوضح الشكل رقم (4) مخططا لقرصي المطحنة.

جـ – الببتزه (التجزئة) peptizition : الببتزه او التجزئة هي عكس التجمع ، ويشير تعبير الببتزه الي التحطيم او التشتت المباشر للمادة الي جسيمات ذات ابعاد غروية بواسطة مادة اخري تعرف بعامل الببتزه (peptizing agent) ويمكن اجراء علمية التجزئة او الببتزه لبعض المواد مثل (الغراء glue) ، الصمغ ، الجيلاتين بواسطة الماء وهو عامل الببتزه (peptizing agent) ليعطي محولا غرويا . وعند معاملة محلول غروي حديث التحضير من هيدروكسيد الحديديك بإضافة كمية صغير من محلول كلوريد الحديديك في الماء peptizing agent سوف يتكون في الحال محلول غروي من هيدروكسيد الحديديك .

تنقية الغرويات Purification of Colloids

لكي يمكن تنقية المحاليل الغروية من المواد الايونية او الجزيئية (التي تكون محاليل حقيقية) تستخدم طريقتان ، وهما الفصل الغشائي (dialysis) وفوق الترشيح ultra-filtration .

1 – طريقة الفصل الغشائي Dialysis

تعتمد هذه الطريقة علي حقيقة وجود عدد كبير من المواد الالكتروليتية التي تكون المحاليل الحقيقية والتي يمكنها أن تمر خلال الاغشية الشبه منفذه memebranes في حين لا يمكن للجسيمات الغروية ان تمر خلال تلك الاغشية وهناك عاملان مسئولان عن تنقية الغرويات ، أولهما الغشاء المستخدم كمصفاه لحجز الأجسام ذات البعد الغروي الكبيرة وتسمح للجسيمات ذات البعد الجزيئي أو الايوني (الحقيقي) أو جسيما الاصغر بالمرور خلاله . والثاني هو أن يكون الفروق في معدل الانتشار النسبي للجسيمات هو العامل الاكثر أهمية اذ أن الجسيمات الغروية تنتشر خلال الاغشية ببطء جدا بسبب حجم جسيماتها الكبيرة نسبيا ، بينما تمر الجزيئات الصغيرة والايونات التي تكون المحلول الحقيقي بسرعة اكبر ، وإشكال جهاز الفصل الغشائي .

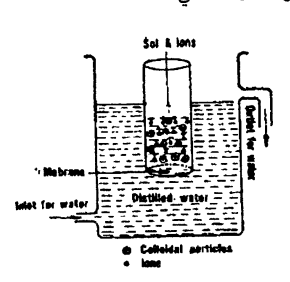


Fig. (5) dialyser

اما ان تكون اسطوانية الشكل او حقيبية الشكل ، وهي تصنع من مواد مختلفة تستخدم في عمليات الفصل ويتكون جهاز الفصل الغشائي ، شكل رقم (5) من وعاء اسطواني مثبت في احدي طرفيه غشاء والطرف الآخر مفتوح لاضافة المحلول الغروي ، ثم توضع الاسطوانة في حمام كبير يحتوي علي ماء مقطر، ويزاح الماء المقطر من وقت لآخر من خلال فتحة من أعلى الحمام حيث ان المادة البللورانية (الجزيئات أو الايونات) تاركة المحلول الغروي ، شكل (5) .

وقد تطورت هذه الطريقة باستخدام اقطاب للدياليز وذلك لتسهيل عملية انتشار الاليكتروليتات خلال غشاء تحت تأثير مجال كهربي اذ يغطي نهايتا جهاز الداياليز بغشاء ويشحن المحلول الغروي في الوعاء الذي يوضع في الحمام الخارجي المجهز بقطبين، مع وجود مدخل ومخرج للماء المقطر لها شكل (6) ، وعندما يمر المجال الكهربي عبر أنبوبة الفصل (dialysis) سوف تتحرك أيونات الالكتروليتة

نحـو الأقطـاب المخالفـة فـي الشحنة ويزاح بواسطة الماء المقطر . ولكـن مـن الواضـح أنـه في عمليـة الالكـتروديالـيز لا تـزاح الشوائب الالكتروليتية مثل اليوريـا ، السكر .

Fig. (6): Electrodialyser

2 – طريقة فوق الترشيح Ultra filtration

وفي هذه العملية سوف يتم فصل تلك المواد الموجودة الـتي تكـون المحلـول الحقيقي بجانب السائل الناشر عن جسيمات المادة الغروية ، اذ ان ثقوب (فتحات) ورق الترشـيح يسمح بمرور الجسيمات الغرويـة ولكـن لا تسـمح الاغشـية ذات الثقـوب الضيقـة جـدا ، بحجز تلك الجسيمات ، وهي تعد من مشتقات السيليلوز مثل السلوفان ، ويمكن تحضير أغشية خاصة بعملية فوق الترشيح بفتحـات الأبعـاد . وحيـث ان اغشـية فـوق الترشـيح ليست مرنة . فإنها تدعم غالبا بواسطة إطارات من منخل سلك ، خصوصا عندمـا يدفـع السائل خلالها وذلك بتأثير ضغط ويمكن الإغشية الغروانية ترسب علـى ورق الترشـيح أو بورسلين به ثقوب لزيادة تقويتها ، ولطريقة فوق الترشيح أهمية بالنسبة للبكتريولوجيا في إزالة البكتريا من المحاليل .

اصل الشحنات على الاجسام الغروانية Origin of charges on colloids

للشحنة الكهربية الموجودة أهمية كبيرة جدا ، نظرا لأنها مسئولة اساسية عن ثابت الغروينات ، إذ يؤدي وجود شحنة معينة من نوع واحد علي الجسيمات الغروية الي تنافر مع بعضها البعض نتيجة لعدم قدرتها علي الالتصاق ببعضها البعض او تجلطها – وهناك بعض المعلقات الغروية مثل هيدروسول اكسيد الحديديـك ذات الشـحنة الموجبـة في حـين تكون جسيمات كبريتيد الزرنيخور (هيدروصول) سـالبة الشـحنة . بينمـا البروتينـات امـا تكون موجبة او سالبة اعتمادا علي قيمة pH للمحلول وعموما يوجد طريقتان تكتسب فيها الغرويات شحنتها السطحية وهما .

التأين المباشر Direct ionization : عندمـا تحتـوي الجسـيمات الغرويـة علـي مجموعات قابلة للتأين – سوف يؤدي تفكك تلك المجموعـات او لجزيئـات الي اكتسـابها

شحنات ، فمثلا بعض البوليمرات – مثل متعدد حمض الاكريليك أو حمض النيوكلييك يتأين الي جزئ كبير انيون :

$$(RCOOH)_n \rightleftharpoons (RCOO)_n^- + nH^+$$

or

$$(RCOOH)_n + H_2O \rightleftharpoons (RCOOH)_n^- + H_3O$$

كما يتفكك حمض الاكريليك كما يلي :

```
......CH2 – CH – CH2 – CH – CH2 – CH – CH2 – CH
      |      |         |         |         |
      COOHCOOH0       COOH      COOH      COOH

....... CH2 – CH – CH2 – CH – CH2 – CH + n H+
        |     |         |         |
        COO-  COO-      COO-      COO-
```

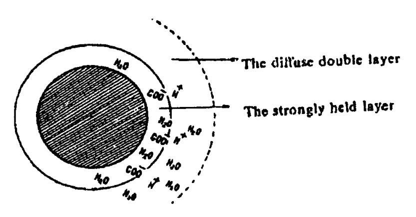


Fig. (7) Charge on a spherical macromolecule possessing carboxyl groups.

من وجهة نظر مبدأ الطبقة المزدوجة المنتشرة diffuse double layer يأخذ الجزء الكبير الكروي او الجسيم الغروي كما في الصورة الموضحة بشكل (7).

ان تجمع مجموعات أنيونات الكربونيل مع السطح أحادي الجزئ من تجمع جزيئات الماء التي تقوم بالاستذواب علي هيئة طبقة ملتصقة قويا مع السطح ويكون أيون الهيدرونيوم علي بعد في الطبقة الاكثر انتشار .

الامتزاز المفضل Preferential adsorption

يعتمد الامتزاز المفضل للأيونات من المحلول بناءا على شحنة السطح مثال ذلك صول هاليد الفضة المتكون بمزج محلول مخفف من نترات الفضة وهاليد البوتاسيوم والذي يمكن ان يحمل شحنة موجبة او سالبة . وعملية الادمصاص للأيونات بواسطة الجزيئات (البلورات الأيونية) يمكن الكشف عنها بكمية كافية علي اساس قواعد الادمصاص .

1 – طبقا لقاعدة لوترموسر **Lottermosser** : تعتمد اشارة الشحنة علي تلك المادة الموجودة الكيميائية فائضة ، فإذا اضيف محلول مخفف من نترات الفضة الي كمية زائدة من محلول مخفف من يوديد البوتاسيوم سوف نحصل علي صول مشحون بشحنة كهربائية سالبة ، بينما يحدث العكس اذا اضيف محلول من نترات الفضة (بكمية كبيرة) الي محلول مخفف من يوديد البوتاسيوم حيث يتكون صول حاملا لشحنة موجبة .

ب – طبقا لقاعدة فاجان وبينيث **Fajans & Peneth rule** هذه الايونات التي تكون مركبات عديمة الذوبان مع احد مكونات المادة الصلبة يعتبر هو المفضل في امتصاص علي سطح الصلب المترسب وبعبارة اخري فإن المواد الصلبة الايونية مثل هاليدات الفضة، اكاسيدها ، الكبريتيدات تفضل في امتزازها ايونات ذات ايون مشترك معها ، مما يوضح الميل المتساوي بالنسبة للبلورة لكي تزيد من شكلها البللوري في الفراغ ، ويفسر ذلك وجود شحنات متضادة علي هاليدات الفضة ، والأكاسيد الفلزية وصولات الكبريتيدات ، ويمكن الشكلان (أ) ، (ب) الشحنتين المتضادتين على صولات يوديد الفضة حيث يكون علي هيئة :

$(8-b)\ Ag\,I\,Ag^+ : NO_3^-$, $(8-a)\ (Ag\,I)\ I^+ : K^+$

حيث يقوم يوديد الفضة بامتزاز أيونات اليوديد معطاه جسيمات سالب الشحنة (8 a) وبينما يوضح الشكل (8 b) ان أيون الفضة قد امتزت وأصبح للجسيم شحنة موجبة.

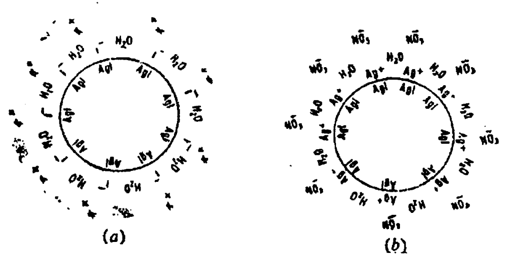


Fig. (8-b) Silver Iodide sols stabilised by (a) iodide ions (b) silver ions.

وفي كلتا الحالتين تكون الايونات المضادة K^+ , $\rightleftharpoons$ NO_3^- علي الترتيب موجودة في المحلول في المنطقة الموجودة مباشرة بجانب الجسيمات الغروية نتيجة لحدوث تجاذب كهروستاتيكية ويمكن أيضا الحصول علي صول هيدروكسيد الحديديك موجب الشحنة في وجود زيادة من أيونات الحديديك ويمكن كتابة تركيب الجسيمات الغروية بالصورة التالية :

$$(Fe_2O_3\ X\ H_2O)\ Fe^{+++}$$

في حين تتكون جسيمات الصول سالبة الشحنة عندما توجد أيونات الهيدروكسيل بكمية فائضة ، ويمكن التعبير عن تركيب الجسيمات بالصورة التالية :

$$(Fe_2O_3\ X\ H_2O)\ OH^-$$

وفي كل حالة تكون الايونات الغير مماثلة لايونات بللورة جسيم الغروي مثل Cl^- (ومن كلوريد الحديديك) ، Na^+ (من هيدروكسيد الصوديوم موجودة في المحلول من ناحية الجزيئات .وبالمثل يعزي ثبات صول كبريتيد الزرنيخور المشحون بشحنة كهربية سالبة وفي وجود كبريتيد الهيدروجين الي امتزاز ايونات الكبريتيد $(Ag_2S_3)S^-$ وتفسر الخواص الكهربية للغرويات تلك الظواهر المصاحبة لها (وتعرف جميعها بالظاهرة الكهروكيميائية) مثل الالكتروفوريز ، الالكترأسموز ، جهد التدفق ، جهد الترسيب .

ومن الجدير بالذكر أنه اذا اضيفت أيونات ذات شحنة مضادة الي الصول فإن الجسيمات الغروية سوف تفقد شحنتها وحينئذ تترسب .

خواص المحاليل الغروية Porperties of Colloidal solutions

وسوف نناقش فيما يلي بعض الصفات الهامة للمنتشرات الغروية .

1 – الظاهرة الكهروكيميائية Electrokinetic phenomena

يوجد أربع مؤثرات تعود الي جهد التدفق جميعها تندرج تحت مسمي الظاهرة الكهروكيميائية وهم :

أ – الالكتروفوريز Electrophoersis

وتعرف حركة الجسيمات الغروية الشحنة كهربيا بتأثير مجال الظاهرة الالكتروفوريز ويوضح الشكل (9) جهاز لدراسة تلك الظاهرة– وهو عبارة عن أنبوبة زجاجية على شكل حرف U مزودة بمحبس لايقاف تدفق او تعديل تدفقه ، وقمع لادخال السائل في الجهاز.

ب – ظاهرة الالكتروأسموزيز Electro Osmosis

في هذه الظاهرة حيث يتحرك السائل والوسط الناشر خلال حاجز مسامي في حين يبقي الغروي دون أن ينتقل من ذراع الي آخر . أي أنه في عملية الاكتروأسموزيز يحدث العكس عما يحدث في ظاهرة الالكتروفوريز الذي فيه تتحرك الجسيمات ، في حين يبقي الوسط الناشر ثابتا .

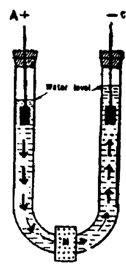


Fig. (10) Elecrtoosmosis

وفي الالكتروأسموزيز يتحرك السائل خلال غشاء مسامي ثابت (membrane) مثل الورق ولكن تحت تأثير مجال كهربي ، كما هو موضح بالشكل (10) حيث تزود الانبوبة بحاجز مسامي (M) مثل الصوف ، أو حاجز مسامي من الطمي ، وعندما يمرر تيار كهربي عند القطبين C, A يلاحظ حركة الوسط الناشر ناحية أي من القطبين ، وقد أوضحت الدراسات النظرية والمعملية هذه العلاقة التالية :

$$V = \frac{q\zeta DE/L}{4\pi\eta}$$

حيث (V) كمية السائل الذى انتقل (q) مساحة الحاجز المسامي ، ζ – جهد زيتا عند سطح التلامس الحاجز المسامي والسائل وما بقية الرموز فهي معلومة ، وتستخدم هذه الظاهرة تكنولوجيا في إزالة الماء من الطمي وفي تجفيف عجينة الاصباغ .

جـ – جهد التدفق Streaming potential : اذا وصل القطبان بالشكل السابق (10) بجلفانومتر بدلا من التيار الكهربي ، عدم مرور تيار خلال الاقطاب واذا دفعنا الماء بتأثير قوة ضاغطة لكي يسري خلال الانبوبة – فان الجلفانومتر سوف يتحرك دلالة علي حدوث فرق في الجهد ، وقد أثبتت القياسات الدقيقة ان الجهد الناشئ يتناسب مع الضغط ، وكذلك مع جهد زيتا الناشئ عند السطح الفاصل بين الحاجز الصلب والسائل ويعرف الجهد الناشئ بجهد التدفق .

د – جهد الترسيب Sedimentation potential: اذا دفعت الجسيمات للحركة في سائل ساكن (مثلا بتأثير الجاذبية الأرضية) فان جهدا سوف ينشأ يعرف

ب – ظاهرة الالكتروأسموزيز Electro Osmosis

في هذه الظاهرة حيث يتحرك السائل والوسط الناشر خلال حاجز مسامي في حين يبقي الغروي دون أن ينتقل من ذراع الي آخر . أي أنه في عملية الاكتروأسموزيز يحدث العكس عما يحدث في ظاهرة الالكتروفوريز الذي فيه تتحرك الجسيمات ، في حين يبقي الوسط الناشر ثابتا .

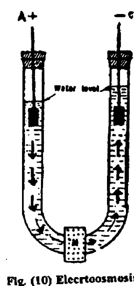


Fig. (10) Elecrtoosmosis

وفي الالكتروأسموزيز يتحرك السائل خلال غشاء مسامي ثابت (membrane) مثل الورق ولكن تحت تأثير مجال كهربي ، كما هو موضح بالشكل (10) حيث تزود الانبوبة بحاجز مسامي (M) مثل الصوف ، أو حاجز مسامي من الطمي ، وعندما يمرر تيار كهربي عند القطبين C, A يلاحظ حركة الوسط الناشر ناحية أي من القطبين ، وقد أوضحت الدراسات النظرية والمعملية هذه العلاقة التالية :

$$V = \frac{q\zeta DE/L}{4\pi\eta}$$

حيث (V) كمية السائل الذى انتقل (q) مساحة الحاجز المسامي ، ζ – جهد زيتا عند سطح التلامس الحاجز المسامي والسائل وما بقية الرموز فهي معلومة ، وتستخدم هذه الظاهرة تكنولوجيا في إزالة الماء من الطمي وفي تجفيف عجينة الاصباغ .

جـ – جهد التدفق Streaming potential : اذا وصل القطبان بالشكل السابق (10) بجلفانومتر بدلا من التيار الكهربي ، عدم مرور تيار خلال الاقطاب واذا دفعنا الماء بتأثير قوة ضاغطة لكي يسري خلال الانبوبة – فان الجلفانومتر سوف يتحرك دلالة علي حدوث فرق في الجهد ، وقد أثبتت القياسات الدقيقة ان الجهد الناشئ يتناسب مع الضغط ، وكذلك مع جهد زيتا الناشئ عند السطح الفاصل بين الحاجز الصلب والسائل ويعرف الجهد الناشئ بجهد التدفق .

د – جهد الترسيب Sedimentation potential: اذا دفعت الجسيمات للحركة في سائل ساكن (مثلا بتأثير الجاذبية الأرضية) فان جهدا سوف ينشأ يعرف

بجـهد الترسـيب ، وكذلـك يعـرف بتأثـير دورن (Dorn effect) ، كمـا يعتـبر بجـهد الترسيب عكس ظاهرة الالكتروفوريز .

2 – الخواص الضوئية Optical properties

أهم الخواص الضوئية للغروانيات هي :

أ – تأثير تيندال (Tyndall effect) عندمـا يدخـل شـعاع مـن الضـوء في حجـرة مظلمة خلال ثقب صغير ، يلاحظ حدوث انكسارات او تشتقتات للضوء بواسطة جسيمات الغبار المعلقة في هواء الغرفة . كما يلاحظ نفس هذه الظاهرة عندما تعـرض ماكينـة عـرض سينمائي فإننا نلاحظ انكسار الضوء المار نتيجة دخـان التبـغ وبـالمثل عندمـا يمـرر شـعاع ضوئي خلال محلول غروي فانه يبدو عكرا نتيجة تشتت الضوء الساقط علـى الجسـيمات الموجودة فيه ، وبإختصار فان التشتت هو عبارة عن تبديد للضوء بعيدا عن مساره الضوئي العادي ، وإذا كانت تبدو هذه الجسيمات في حجم الجسيم الغـروي فإننـا لا نلاحـظ تلك الجسـيمات نفسـها ولكـن نـري فقط تشـتت الضـوء في جميـع الاتجاهـات وتعـرف هـذه الظاهرة بتأثير تيندال . ويعرف مسار الضـوء ، شـكل (11) خـلال الصـول الـذي أمكـن رؤيته نتيجة لتشـتت الضـوء بشـعاع تينـدال Tyndall beam او قمع فـارادي تينـدال Faraday Tyndall cone ويعتمـد تشـتت الضوء – الي حد كبير علي ثلاثة عوامل مقلوب الطول الموجي للضوء الساقط مرفـوع للقوة الرابعة (I / λ^4) ، الفرق في معامل الانكسار بـين الجسـيمات ، والوسـط المحيـط وحجـم الجسيمات وترتيبها في الفراغ .

Faraday-Tyndall cone

L—the light source, S—the sol

Fig. (11) Faraday-Tyndall cone

ب – ذيل المذيب : (Tail of Comet) عندما يطير مذنـب بسـرعة عاليـة جـدا ، فإنه يترك خلفه بعض الجسيمات الصلبة (هذه الجسيمات ناتجة عن تكسير بعض المـواد الصلبة من الجسم نتيجة احتكاكه بالفراغ) التي تطفو في الهواء وينتج عنها ما يعرف بقمع تيندال ويكون على هيئة ذيل . كما نلاحظ مثل هذا في دخان الطائرات الـتي تطـير فـوق ارتفاع عال جدا .

جـ – لون السماء : (Colour of Sky) ان الجسيمات ذات الحجم الاصغر من الحجم الغروي مثل الجزيئات تقوم أيضا بتشتت الضوء . ولكن لا تبدو تلك الظاهرة ملحوظة بالنسبة للعين عند مرور الضوء خلال طبقة سميكة بدرجة كافية من الجزيئات . فمثلا تبدو السماء زرقاء اللون ، وتعزي هذه الزرقة ، واحمرار قرص الشمس عند الشروق الي الحقيقة التالية ، حيث ان الجسيمات الصغيرة ، بما فيها الاكسوجين ، النيتروجين، تشتت الاطوال الموجية القصيرة (الأزرق – 4000 A) وبفعالية اكثر من الاطوال الموجية الطول (الاحمر 7500 A) ولهذا السبب يستخدم الضوء الأحمر في مؤخرة السيارات ، الابراج العالية (للطائرات) أو على صاري البواخر والسفن في عرض البحار والمحيطات حيث يمكن رؤيته من مسافات بعيدة ، واذا لم يكن هناك تشتت للضوء ، فان الضوء سوف يصل إلينا مباشرة عن طريق الانبعاث فقط من الشمس او عن طريق الانعكاس من علي السطوح الاخري التي يسقط عليها – وحينئذ سوف تبدو السماء سوداء معتمة بالنهار مثلما تبدو في الليل ، وتظهر الشمس كبقعة كبيرة مضيقة براقة أثناء النهار .

وإذا لم يكن هناك تشتت فعال للاشعاعات ذات الطول الموجي الاقصر (U.V الاشعة الكونية) لما بقيت الزراعات، وتلفت، وأنواع الحياة البيولوجية علي سطح الأرض. ويعتبر تشتت الضوء – خاصية هامة جدا – ووسيلة هامة جدا في دراسات الغروانيات والبلمرات.

3 – الحركة البروانية : Brownian Movement

لاحظ براون (1827) من خلال الميكروسكوب أن حبوب اللقاح وبعض الجسيمات الميكروسكوبية المعلقة في الماء لها حركة عشوائية ، غير متوافقة وعند ملاحظة حبة لقاح واحدة ، وجد أنها تتحرك في مجموعة مستمرة من الحركات القصيرة في مسافات قصيرة كما هو موضح بالشكل (12) وسميت فيها بعد بالحركة البروانية نسبة لذلك العالم . واستنتج براون فيما بعد أن حركة الجسيمات المعلقة لا تعتمد علي تيار السائل ، أو الغاز، كما أنها لا تعتمد على جذب او تنافر متبادل ، ولا تعتمد على التبخير التدريجي للسائل ، ولا علي فعل الجاذبية الارضية ، ولكنها خاصية تتميز بها هذه الجسيمات .

وقد فسر واينر (1863) Wiener تلك الخاصية او الظاهرة بأن الحركة تنتج عن تصادمات غير منتظمة بين جسيمات الغروي المعلقة ، وجزيئات السائل الموجودة فيه (مثلها مثل حركة جزيئات الحالة الغازية التي توجد في حركة مستمرة ، وتسير في خطوط مستقيمة حتي تصطدم مع جزئ آخر . والطاقة الحركية لجزئ ذات قيمة متوسطة وهي

دالة لكتلة الجسيم ، وسرعته عند درجة حرارة معينة . وإن ضربات الجسيمات الغروية مع جزيئات الوسط ، ينتج عنها اكتسابها نفس الطاقة الحركية للجزيئات التي اصطدمت بها ، كلما ارتفعت درجة الحرارة وكلما اصبح التحرك أكثر سرعة . فلو ان جسيمات الغروي في مدي الحجم الكبير (نصف القطر أكثر من 5 Å) فانه يتلقى عديدا من الضربات ممكن ان تكون الاف او ملايين من جميع الاتجاهات . ونتيجة لهذه الضربات الصادرة من جميع الاتجاهات ، فأننا نلاحظ أن الجسيم الغروي صغيرا جدا بالقدر الكافي، حيث يتلقي صدمة من جهة أكثر من الجهة الاخري ، فأننا نلاحظ أن الجسيم الغروي سوف يتحرك بعد الاصطدام في اتجاه عكس الاصطدام الاكبر .

وبذلك ينتج تغير في اتجاه سير الجسيم عندما تكون الضربات علي أحد الجوانب أكبر من الضربات علي الجانب الآخر له . وبذلك نلاحظ الحركة غير منتظمة للجسيم في الوسط الناشر ويمكن رؤيتها بواسطة الميكروسكوب الفوقي . وتلك الحركة البروانية للجسيمات العالقة هامة جدا في حفظ الجسيمات معلقة لفترة طويلة من الزمن بدلا من ترسيبها بفعل الجاذبية الأرضية (حيث يعزي أيضا علي وجود شحنة من نوع واحد علي سطح الجسيمات الغروية) بفعل التنافر الموجود ، وبذلك فان هذه الظاهرة لها مدلول علمي في استمرارية التشتت الغروي .

4 – الغرويات الواقية: Protective colloids

يمكن التوصيل الي ثبات الصول الليبوفوبي بإضافة مادة ليوفيلية بكميات زائدة ويعرف الصول الليوفيلي في هذه الحالة بالغروي الواقي . فبإضافة كمية صغير من الالبومين يؤدي الي زيادة حساسية صول هيدروكسيد الحديديك ، بينما تؤدي كميات أكبر الي وقايته من التجلط بواسطة الكتروليتات . وتؤدي الغرويات الواقية دورا هاما بالنسبة لكثير من الأنظمة البيولوجية من التحضيرات البيولوجية ، المنتجات الصيدلية : فالارجيرول Argyrol وهو عبارة عن غروي الفضة ، وصول أكسيد الفضة ، له تأثير قوي مضاد للبكتريا ، ويجري تثبيت الغروي المنتشر بواسطة بعض الغرويات الواقية .

ويمكن التعبير عن قابلية المواد الهيدروفيلية المختلفة للوقاية بما يعرف بالعدد الذهبي (gold number) وهو عبارة عن عدد المليجرامات من مادة هيدروفيلية جافة ، التي تكفي بقدر الامكان لمنع تحول اللون من آحمر الي أزرق بالنسبة لصول من الذهب

حجمه 10 مل عند إضافة 1 مل من محلول 10% كلوريـد الصوديـوم اليـه ، وان تحـول اللون في لون صول الذهب فإنه يدل علي حدوث تجمع جزئ . ويعتبر الجيلاتين من أكثر العوامل الواقية شيوعا بالنسبة للغرويات الليوفوبية ، مع ذلـك توجـد بعـض البوليمـرات المصنعة التي تقوم بالمهمة مثل متعدد الفاينايل بيروليدون (PVP) .

وبالنسبة لميكانيكية عملية الوقاية – تعتبر المواد الهيدروفيلية من المـواد الـتي تغلـف (تحوط) علي جسيمات الغروي الهيدروفوبي . كما لا توجد مادة واحدة هيدروفيلية تقوم بحماية جميع الغرويات الهيدروفوبية .

5 – اللون : Colour

يعتمد لون المحاليل الغروية علي حجم الجسـيمات الغرويـة وشـكلها وطـول موجـه الضوء الذي يقوم بتشتيته ، فمثـلا يبـدي صـول الفضـة ألوانـا تختلـف بـاختلاف حجـم الجسيم

6 – عملية الترشيح Filterability

نلاحظ إزالة المـواد العالقـة ذات الحجـوم الكبـيرة خـلال عمليـة الترشـيح ، ولكـن بالنسبة للجزيئات الغروية لايحدث مثل هذه الإزالة . لذلك فإنه يلزم تصميـم مرشـحات ذات فتحات دقيقة ذات تصميم خاص وتسمى بالمرشحات الفوقـي (ultrafilteration) . ومثل هذه المرشحات يمكن تصميمها من الفخار (البروسلين)المجزئة تجزيئا دقيقا . ومثل هذه العمليات من عمليات الترشيح تعرف بالترشيحات العالية (الفوقية) .

7 – عملية الانتشار Diffusibility

المواد الغروانية لها حجم كبير مقارنة بجزيئات المذاب العـادي (normal solute) ولهذا فإننا نجد هذه المواد الغرويـة قليلـة الانتشـار علـي العكـس مـن المـذاب الحقيقـي (True solute) .

8 – الضغط الاسموزي Osmotic pressure

يمكن تعيين الضغط الاسموزي للمحلول المخفف من معادلة فانت هوف بواسطة هذه العلاقة $\pi = \frac{RTC}{M}$. حيث ان π, R, T, C, M – الضغط الاسمـوزي ، ثـابت العـام

للغازات ، درجة الحرارة المطلقة ، التركيز والوزن الجزيئي للمذاب علي الترتيب . إذا فان الضغط الاسموزي يتناسب تناسبا عكسيا مع الوزن الجزيئي للمذاب عند ثبوت التركيز ودرجة الحرارة . مثال ، عند إذابة كميات متساوية من اليوريا والالبومين في حجم متساوي من الماء ، وتم تعيين الضغط الاسموزي لهما عند نفس الدرجة من الحرارة ، فإن الضغط الاسموزي (π) نلاحظ اعتماده علي الوزن الجزيئي الكبير . لذا نجد أن المادة ذات الوزن الجزيئي الكبير فإن الضغط الاسموزي لها يصبح صغير . لذا فإن اليوريا يكون لها ضغط اسموزي أعلي من الالبومين . وبالتالي فإن الضغط الاسموزي للمواد الغروية صغير جدا . ولذلك يلزم تصنيع اجهزة ذات كفاءة عالية من قياسات الضغط الاسموزي .

9 – تأثير درجات الحرارة علي الغرويات

Effect of temperature Changes on Colloids

تتحول جزيئات المادة الغروية الي كتل في البيض بواسطة سلقه او غليانه (يحدث تجلط). كما يؤدي تسخين او تخمير اللبن الي تجلط الزبد فيه . بتبريد او بتعريض ضوء الشمس يساعدنا أيضا في تجمع الجيلي . ولذا نجد أن تغير درجات الحرارة علي المواد الغروية يؤدي الي تجلطها . ومثلا ، يقع الدم يمكن إزالتها بسرعة من علي القماش بالماء البارد إذا تم غمسها في الحال وإزالة المواد البروتينية . ولكن بالماء الساخن لدرجة الغليان يؤدي الي تجلط المواد البروتينية الملتصقة بالوساخة وبالتالي عملية التنظيف تصبح شاقة .

10 – ثبات الغرونيات Stability of colloids

يعتمد ثبات المواد الغروية علي أمور منها ، الشحنة ، الحركة البروانية ، التجمع المائي . فمن دراستنا السابقة ومناقشة أصل الشحنات ، وعلي أي حالة فإن جزيئات الغروي تحدث تجميع للسائل (جزيئات) حولها حيث تكون غلاف محيط حول الجزئ الغروي . وهذا المحيط وهذا الغلاف يحول من تجميع الغروي (aggregation) . لذا فإن جزيئات الماء القطبية لها ميل تجاه المجموعة الهيدروكسيلية في كل من النشا والجليكوجين . ولكن ليس لها هذا الميل نحو المواد الغير قطبية مثل الذهب أو مجموعة الميثيل (CH_3^-) . هذا الميل نتيجة لهدف تبادل التشبع لقوي التكافؤ الغير متزن حول الذرات ، بينما الحركة البروانية تضاد قوي الجاذبية علي جزيئات الغروي وتكون هي إذا المسؤولية جزئيا لثبات أنظمة الغرويات .

المستحلبات والاستحلاب :

المستحلب عبارة عن انتشار سائل في آخر لا يمتزج معه وتعرف العملية الناتجة بالاستحلاب وهناك نوعان من المستحلبات (i) زيت في ماء (o/w) و (ii) ماء في زيت (w/o) . حيث تقوم المستحلبات من النوع (o/w) بتوصيل التيار الكهربي ، في حيث النوع الآخر لا يقوم بتوصيل التيار الكهربي (w/o) . ويمكن للنوع الاول تخفيفه بالماء ويلون بأصباغ قابلة للذوبان في الماء . اما الثانية فيخفف بالزيت ، وتلون بألوان محبة للزيت فقط . ويعتبر زيت كبد الحوت مثالا لمستحلب زيت /ماء ، أما الشحومات عبارة عن مستحلب ماء/ زيت . (زيت المحرك) .

تحضير المستحلبات ، أو عامل الاستحلاب :

ان أبسط الطرق لتحضير مستحلب هي رج سائلين عديمي الامتزاج بعضهما ، فعند رج زيت أو بنزين مع الماء ، فان السائل الزيتي سوف ينتشر علي هيئة قطرات صغيرة معتمدة علي شدة الرج . ولكن هذا المستحلب ثابتا . اذ أن هذه القطرات الصغيرة سوف تتجمع بسرعة ثابتة مكونة سطحا رقيقا متصلا علي سطح الماء مكونا طبقتين . ولكي يمكن تحضير مستحلب ثابت ، فانه يجب إضافة مادة ثالثة وهي ما تعرف بعامل الاستحلاب. وعامل الاستحلاب له دور فعال حيث يقلل من التوتر السطحي بين الجسيم الغروي المنتشر وبين الوسط الناشر مما يمنع تجلط الجسيمات الغروية (القطرات الصغيرة) والأمثلة علي ذلك لعوامل الاستحلاب هي إضافة الصابون ، المنظفات الصناعية ، الغراء ، الصمغ وكثير من الصولات الهيدروفيلية .

تركيب الجسيمات المستحلبة: The structure of emulsion particles

أي مستحلب ثابت عبارة عن نظام ثلاثي المكون ويشتمل على سائلين عديمي الامتزاج . وعامل الاستحلاب. وهو عادة يضاف بنسبة صغيرة جدا يحدث نسبة إضافته من 2% - 0.5%. وسوف ننظر الان ماذا يحدث عندما يكون الزيت مستحلبات مع الماء بواسطة عامل الاستحلاب مثل الصابون ، أو مادة تكون ليبوفيلية جزئيا ، وقطبية جزئيا. فالأجزاء الليبوفيلية (الاطراف الهيدروكربونية) في جزيئات الصابون ، سوف تكون منجذبة بواسطة الزيت ، وحينئذ سوف تكون منغمسة في القطرات الزيتية ، ولكن

تكون الرؤوس القطبية موجهة داخل الماء كما هو موضح بالشكل (13) ونتيجة لذلك سوف تكون قطرات ممنوعة من التجمع عن طريق طبقة واقية من عامل الاستحلاب وإذا لم تتم إضافة عامل الاستحلاب الذي يعمل كمثبت للنظام فان القطرات سوف تتجمع في الحالة نظرا لقابلية النظام لتقليل طاقته السطحية الحرة (Free surface energy) وبذلك فان قوي الالتصاق المؤثر بين جزيئات الزيت او الماء سوف تتسبب في ان ينفصل كل من هما علي هيئة طبقة منفصلة والطبقات التي يكون سطحها مغطي بجزيئات الصابون تكون مشحونة بشحنات كهربية قبل التجمع ويكون المستحلب ثابتا ويعتمد ثبات المستحلب أساسا علي ثبات الطبقة الواقية وتماسكها ، وعلي الشحنة الكهربية علي القطرات أو الطبقة الواقية ، ولزوجة الوسط الناشر والفرق في الكثافة بين السائلين شكل (14).

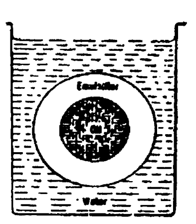


Fig. (13): Oil lit water emulsion

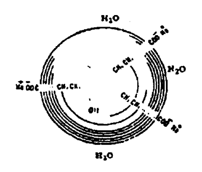


Fig. (14) Oil droplet in an emulsion protected by a layer of soap molecules.

أهمية كيمياء الغرويات: Importance of Colloidal Chemistry

سوف نلقي الضوء بإختصار علي بعض مجالات تطبيقات الكيمياء الغروية . تعتبر جميع مجالات الكيمياء مرتبطة بالكيمياء الغروية بطريقة أو بأخرى ، إذ أن جميع الأنسجة الحية تكون غروية بطبيعتها وبالتالي فان جميع التفاعلات الكيميائية المعقدة اللازمة لضرورة الحياة ، يمكن تفسيرها عن طريق الكيمياء الغروية ، عمليات الامتزاز ، الدياليز ، التجمع ، جميعها هام وتستخدم في الكيمياء لتحضيره ، في الكيمياء التحليلية، كيمياء التربة وفي تحضير مستحضرات المخاليط الصيدلية مثل المستحلبات .

وفي الصناعة يعتبر علم الغرويات ذو أهمية كبيرة في تحضير البويات ، البلاستيك ، الانسجة ، الاوراق الفوتوغرافية ، الافلام ، النشا ، الغراء ، الحبر ، الأسمنت ، السيراميك ، المطاط ، الجلود ، زيت التشحيم ، الصابون ، المنظفات الصناعية ، المبيدات الحضرية ، الجيل ، الزبد ، الجبن ، المواد اللاصقة ، وعدد كبير من المنتجات الاخرى ، وهناك بعض العمليات الاخري الهامة مثل الصباغة ، إزالة الالوان ، الدباغة، فصل الخامات وبعمليات تعادل الشحنات الكهربية التي تحملها الاجسام الغروية وترسيبها تطبيقات هامة في الطبيعة مثل تكوين الدلتا ، وأيضا تنقية المياه ، معالجة مياه الصرف الصحي ، في الصناعات الكيميائية .

تكوين الدلتا : Formation of Delta

يترسب الطمي او الطين الموجود في الانهار عند مصباتها ليس فقط لأن مياه الأنهار تكون بطيئة عند المصب ، وحيث أيضا أن الجسيمات (الطمي) حركتها مستمرة وعشوائية ولكن لان الجسيمات ذات الحجم الغروي يحدث لها تجمع وذلك بتأثير الاملاح الموجودة في البحار عند المصب ، حيث ان الايونات الموجودة في مياه البحار سوف تعادل الشحنات الموجودة علي الجسيمات الغروية (الغرين) . ويحدث الترسيب عند المصب .

2 – تنقية المياه Purification of Water

تكون البكتريا وجسيمات الطمي معلقة في مياه الانهار ، وعند إذابة الشبه في الماء سوف تترسب الشوائب نتيجة لتجلطها ، وان الشبه تحدث أيونات الالومونيوم Al^{+++} بتفككها في الماء التي تعادل الشحنات السالبة علي جسيمات الصول التي تتجلط وتترسب في القاع ويحدث ترويق للمياه التي تصبح نقية بعد ترشيحها .

3 – إزالة الرواسب في مياه الصرف الصحي Sewage Disposal Clearance

تكون الجسيمات القذرة الغير مرغوب فيها مشحونة ، ويمكن التخلص منها عن طريق عملية مماثلة للالكتروفوريز Cataphoresis حيث تنجذب هذه الجسيمات حاملة الشحنة نحو الاقطاب المخالفة لها في الشحنة ، وعندها تفقد شحنتها وتترسب ، ويمكن استعمال المواد المترسبة كسماد .

4 – ترسيب الكربون : **Smoke precipitation**

إختـــرع كوتريـــل جهاز سمى باسمه لفصل الدخـــان المتصـــاعد مـــن المداخـــن وهـــو غالبـــا جزيئـــات كربـــون وتتـــم علمية الترسـيب بـامرار الدخـــان بـــين قرصـــين معدنيين بينهما فرق جهد عالي في الجهد ، يث تفقد الشحنات علي القرصين ويحدث ترسيب للكربـون شكل (15) .

Smoke precipitation

High - tension insulator
Cleaned gases leave
Point electrode
Plate electrode
Weight
Hopper
Dust - laden gases enter

Fig. 15: Cottrel precipitator

5 – تخثر اللبن : **Curd formation**

تكون غالبا (حمـض اللاكتيـك) مـن اللـبن ، عندمـا يـروب (يصبـح حمضيـا) هـذا الحامض يحول الكازين الغروي (مادة التجبن) في اللبن الي جبن .

6 – الدم : **Blood**

حيث ان الدم يحتوي علي بروتينات (ألبومين ، جلوبيولين ، فيـبرينوجين) حيـث يحدث لها تجمع بواسطة أيونات الالومونيوم او الحديديك ، وهذا ما يفسر عملية توقـف النزيف باستعمال الشبه .

7 – الفعل التنظيفي للصابون : **Detergent action of soap**

من المعروف أن القذارة عبارة عن خليط من مواد دهنية وجسيمات صلبة تترسب على الاقمشة ، ويتلخص الفعل التنظيفي للصابون في إزالة القاذورات طبقا للمعادلة التالية :

$$\text{Fabric dirt} + \text{soap} \longrightarrow \text{Fabric soap} + \text{dirt soap}$$

ويعني التعبير أن القاذورات التي تلتصق بسطح القماش سوف يحل محلها الصابون ، والذي بدوره يمكن إزالته بسهولة بواسطة الماء من على سطح القماش ، وسوف تكون القاذورات ممسوكة بواسطة الصابون أو الرغاوي بقوة ، حيث لا يحدث لها عملية ترسيب مرة اخري على القماش ، ويتضح التأثير التنظيفي للصابون في الشكل رقم (16)

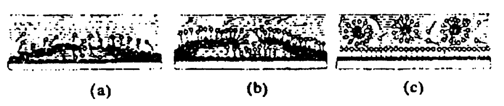


Fig (16) Removal of greasy dirt by soap and mechanical action

ويتلخص عمل الصابون كمنظف كما هو متبع في الخطوات التالية :

أ – عند إضافة الصابون للماء فان الاطراف الهيدروفولية لجزيئات الصابون (المحبة للماء) سوف تنجذب نحو السطح الفاصل بين الماء والقاذورات – (الوساخة) ، وشدة التصاقه بالقاذورات أكبر من شدة التصاقه بالقماش شكل (16-a) .

ب – يحدث ترسيب للأطراف الهيدروفوبية لجزيئات الصابون على كل من سطح الوساخة وسطح القماش ، ويمكن حينئذ فصل القاذورات بالوسائل الميكانيكية شكل (16 -b) .

جـ – تصبح القاذورات معلقة في المحلول لان جزيئات الصابون تكون طبقة على السطح النظيف ، كما أن جزيئات الصابون سوف تحيط بجسيمات القاذورات .

والأمثلة كثيرة علي تطبيقات الغرويات منها : تعتمد خصوبة التربة علي وجود مواد عالقة غروية ، حيث ان المواد العضوية أو الأسمدة تعتبر مواد مهمة لتقليل حجم حبيبات الطين أو تحدث تهوية للأرض وبالتالي يسهل علي النبات التنفس داخل التربة . أيضا تكوين المطر في الجو ، كذلك الأفلام الفوتوغرافية وتلوينها Photographic plates وهي عبارة عن محلول من بروميد البوتاسيوم والجيلاتين يخلط بمحلول نترات الفضة ويتكون معلق من بروميد الفضة عديم الذوبان والمحاط بطبقة من الجيلاتين على سطح الفيلم .

أسئلة علي الغرونيات

1 – ماهي النقاط المختلفة المهمة بين المحلول الحقيقـي ، المحلـول الغـروي والحبيبـات المعلقة ؟ . أوصف الصفات المهمة للمحلول الغروي .

2 – اكتب عن الطرق المستخدمة لتحضير المحلول الغروي ثم اذكر بعض التطبيقات المهمة للغرونيات في الحياة اليومية .

3 – كيف يمكن تنقية الغرونيات ؟

4 – اكتب نبذة مختصر عن اصل الشحنات علي الاجسام الغراونيـة ، ثـم بـين الامـتزاز المفضل للمستخدم الغروي .

5 – ماهي خواص المحاليل الغراونية ؟ . ثم اكتب بالتفصيل عن ظاهرة

أ – تأثير تيندال ب – الحركة البروانية

6 – كيف يمكن تحضير المستحلبات وماهو تركيبه ؟

7 – اذكر أهمية الغروانيات ثم اشرح كلا من :

أ – تكون الدلتا ب – تنقية المياه جـ – تخثر اللبن د – الدم

8 – ماهي حقيقة الفعل التنظيفي للصابون ؟

9 – ماهو الفرق بين الغروانيات الليوفوبية والليوفيلية ؟

الباب الخامس عشر

العامل الحفاز

Catalysis

مفهوم عامل الحفز

تحقق العالم بيرزيلس 1836– (1836)– Berzelius من وجود مواد لها تأثير على معدل التفاعل أى أنها تزيد المعدل بدون استهلاك لتلك المواد فى التفاعل. وأعتقد أن عمل هذه المواد بأنها تحرر الأربطة الموجودة فى الجزيئات بحيث تصبح الذرات فى حرية تامة للمواد المتفاعلة. ولذا عرف معنى كلمة حفـز. Catalysis وهـى إغريقيـة بمعنـى (يحـرر) Lein = to Loosen و (تمام) Kata = wholly .

وعموما ليس هناك من شك أن العامل الحفاز يعجل التفاعل كما كان معتقدا أولا من بيرزيلس. ولكن عرفت حالات عديدة الآن بأن الحفاز له أيضـا تأثير مضـاد علـى معـدل التفاعل.

إذا العامل الحفاز فى هذه الأيام يعرف بأنه المـادة التـى تؤثـر علـى معـدل التفـاعل وكيميائيا يبقى كما هو لا يتغير عند نهاية التفاعل. ومن المعلومات السـابقة يمكـن القـول بأن العامل الحفاز بأنه يزيد أو يقلل من معدل التفاعل. وبالتإلى فإن المادة التى تزيـد مـن معدل التفاعل تعرف بالعـامل الحفـاز الموجـب، والعكـس بالنسـبة للمـادة التـى تقلـل أو تخفض من معدل التفاعل فإنها تعرف بالعامل الحفاز السالب.

والآن نحن بصدد دراسة العامل الحفاز الموجب. وهو الشائع.

أنواع الحفز:

1– عوامل حفازه متجانسة. 2– عوامل حفازه غير متجانسة.

كما يوجد نوع آخر من العوامل الحفازة تعرف بإنزيم الحفز وهو موجود ومهم جدا في الكيمياء الحيوية (البيولوجية) .

أولا: الحفز المتجانس: 1 - Homogeneous catalysis

فى العمليات الحفزية المتجانسة وهذا يعنى أن الحفاز فى الوسط المتفاعل موزع نفسه فى المحلول وليس منفصل عنه. هذا النوع من العوامل الحفازه فى الغازات والسوائل.

1 – أمثلة على العوامل الحفازه المتجانسة فى الوسط الغازى:

أ – أكسدة ثانى أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت فى وجود أكسيد النتروجين (NO) كعامل حفاز.

ب – تكسير الأسيتالدهيد (CH_3CHO) فى وجود اليود (I_2) كعامل حفاز.

$$\underset{\text{vapour}}{CH_3CHO} + \underset{\text{vapour}}{I_2} \longrightarrow \underset{\text{gas}}{CH_4} + \underset{\text{gas}}{CO}$$

2– أمثلة على العامل الحفاز فى المحاليل. يوجد عديد من التفاعلات يمكن حفزها بواسطة (H^+)– حامضى، (OH^-)– قاعدى.

أ– تحلل سكر القصب بواسطة أيون الأيدروجين، وأيون الهيدروكسيد. وسط حامضى، وسط قاعدى على التوالى. كما فى الوسط الحمض المعدنى.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{HHSO_4} \underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fractose}}{C_6H_{12}O_6} + H_2SO_4$$

ب– كذلك يمكن إجراؤه فى وجود الأيدروجين والهيدروكسيد (لتحلل الاستر)

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{H^+/OH^-} \underset{\text{Acetic acid}}{CH_3COOH} + \underset{\text{ethanol}}{C_2H_5OH}$$

جـ– عملية تكسير فوق أكسيد الأيدروجين فى وجود أيون اليود (-I) كعامل حفاز

$$2H_2O_2 \xrightarrow{I^-} 2H_2O + O_2$$

ثانيا: الحفز الغير متجانس: 2- Heterogeneous catalysis:

فى مثل هذه الحالة يكون العامل الحفاز مختلف عن المواد المتفاعلة. هذا النوع المهم هو أن العامل الحفاز فى الحالة الصلبة بينما المواد المتفاعلة إما أن تكون غازية أو سائلة. كما أن هذه العملية هى عملية اتصال بين المواد المتفاعلة وسطح العامل الحفاز وهو ما يسمى بالحفز الإتصالى. أيضا يمكن أن يجزأ العامل الحفاز أو على هيئة أقطاب وهذا هو المهم فى الصناعة.

أمثلة على هذا النوع "الغير متجانس":

بعض الأمثلة على هذا النوع من العوامل الحفازه الغير متجانسة مع المواد المتفاعلة فى الغاز، السائل أو الصلب يمكن ذكرها:

1– فى حالة المواد المتفاعلة الغازية " حفز الأتصال":

أ- اتحاد (SO_2) مع (O) فى وجود البلاتـين المجـزأ أو خـامس أكسـيد الفـانديوم (V_2O_5). (طريقة الأتصال لحمض الكبريتيك).

$$\underset{gas}{2SO_2} + \underset{gas}{O_2} \xrightarrow{[Pt]} \underset{gas}{2SO_3} + \underset{solid}{(pt)}$$

ب- اتحاد النتروجين والأيدروجين لتكوين الأمونيا فى وجود الحديد المجزأ. (طريقة هابر لتحضير الأمونيا)

$$\underset{(g)}{H_2} + \underset{(g)}{3H_2} + \underset{(s)}{(Fe)} \longrightarrow \underset{(g)}{2NH_3} + \underset{(s)}{(Fe)}$$

جـ- أكسدة النشادر فى وجود قضيب بلاتينى. (مرحلة من مراحل تحضـير حمـض النتريك).

$$4NH_3 + 5O_2 + (pt) \longrightarrow 4NO + 6H_2O + (pt)$$

د- هدرجة المركبات العضوية الغير مشبعة فى وجود النيكل المجزأ كحفاز

$$\underset{Ethene}{H_2C = CH_2} + H_2 + (Ni) \longrightarrow \underset{ethane}{H_3C - CH_3} + (Ni)$$

الزيوت النباتية. الإستر الثلاثى الجلسرين الغير مشبعه العالية الحمض. فعند إمـرار الأيدروجين خلال الزيوت النباتية فى وجود النيكل كعامل حفاز فإن الرباط الزوجى بين الكربـون-كربـون للحمـض البروتينى يـهيدرج لنحصـل علـى مـواد صلبـة مـن الدهـون (Vanaspatighee). وذلك لحدوث مركب مشبع هيدروجينى.

2- عوامل حفازة غير متجانسة مع المواد المتفاعلة السائلة:

2- Heterogeneous catalysis with liquid reactants:

أ- تكسير فوق أكسيد الأيدروجين المائى فى وجود ثانى أكسيد المنجنيز أو البلاتـين فى الشكل الغروى

$$\underset{liquid}{2H_2O_2} + (pt) \longrightarrow 2H_2O + O_2 + (pt)$$

ب- ارتباط أو تفاعل البنزين مع كلوريد الإيثـانويل فـى وجـود كلوريـد الألومونيـوم الجاف كعامل حفاز

$$\underset{bezene}{C_6H_6} + \underset{ethanoylchloride}{CH_3COCl} + AlCl_3/solid \longrightarrow \underset{phenyl\ methyle\ ketone}{C_6H_5COCH_3} + HCl + AlCl_3$$

3- مواد صلبة متفاعلة مع عوامل حفازه صلبة:

3- Heterogeneous catalysis with solid reactants:

أ- تكسير كلورات البوتاسيوم فى وجود ثانى أكسيد المنجنيز كعامل حفاز

$$\underset{solid}{2KClO_3} + \underset{solid}{(MnO_2)} \longrightarrow 2KCl + 3O_2 + MnO_2$$

Characteristic of catalytic reactions: **خصائص التفاعلات المحفزه:**

أيضا توجد أنواع مختلفة للتفاعلات المحفزه. والخصائص الشائعة لكل منها الآتية. هذه الخصائص ترجع غالبا إلى خصائص العامل الحفاز.

1- يظل العامل المساعد ثابت فى الكتلة وفى التركيب له حتى نهاية التفاعل. كما أظهرت التحاليل الكمية والحجمية أن العامل الحفاز لا يتغير فى الكتلة أو الكيمياء الفيزيقيه. وعلى أى حال فى بعض الأحيان يحدث تغير فى الشكل الفيزيائى كما فى تجربة التكسير الحرارى لكلورات البوتاسيوم عند وجود أكسيد المنجنيز كعامل حفاز حبيبى فإنه فى نهاية التفاعل يتغير الحبيبات إلى بودرة.

2- يحتاج كمية صغيرة جدا من العامل الحفاز للتفاعل حتى النهاية. ففى بعض الأحيان كمية صغيرة تكون مطلوبة لقدر كبير من المواد المتفاعلة. فمثلا يؤخذ 1 : 100000 من المواد المتفاعلة كما فى البلاتين لتكسير فوق أكسيد الأيدروجين. والعكس يمكن أخذ كمية كبيرة من تفاعل آخر كما فى تجربة فريدل كرافت لتحضير ميثيل البنزين (الطولوين) فى وجود كلوريد الألونيوم. وربما يؤخذ 30% من المواد المتفاعلة كما فى تحلل الأستر أو عملية الأستره.

1- $C_6H_6 + CH_3Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_3 + HCl$ (Friedel - Crafts)

2- $RCOOR` + H_2O \xrightarrow{H^+ \text{ or } OH^-} RCOOH + R`OH$

3- $RCOOH + R`OH \xrightarrow{H^+ \text{ or } OH^-} RCOOR` + H_2O$

3- تأثير عامل الحفز أفضل عندما يكون مجزأ تجزيئا دقيقا. لأن عملية التفاعل غالبا ما تحدث على سطح العامل الحفاز. وبالتالى فإن زيادة مساحة السطح تؤدى إلى زيادة صدمات المواد المتفاعلة بتعرضها للمساحة الفعلية للعامل الحفاز.

4- خصوصية الحفاز: يلاحظ أن كل تفاعل له خصوصيه معينه وإجرائه فى وجود عامل حفاز معين. فمثلا التفاعل (1) السابق لا يؤخذ إلا كلوريد الألومونيوم مثل هذا

التفاعل وكذلك (2، 3) مثلا. وكذلك إذا تغير العامل الحفـاز فـإن ظـروف التفـاعل تتغـير ويتحول التفاعل إلى غير المطلوب. فمثلا فى الأمثلة الآتية:

أكسدة الكحول الإثيليى:

1- $C_2H_5OH \xrightarrow{Al_2O_3} C_2H_4 + H_2O$ (dehydration)
ethene

ولكن فى وجود عامل حفاز آخر

2- $C_2H_5OH \xrightarrow{Cu/\Delta} CH_3CHO + H_2$ (dehydrogenation)
Acetaldehyde (ethanal)

5- لا تبدأ العوامل الحفازه التفاعل: أى أن العامل الحفاز فقـط يسـرع فـى معـدل التفاعل. ولكن فى بعض التفـاعلات لا يمكـن أن يحـدث تفـاعل فيمـا بينـها (أى المـواد المتفاعلة) حتى ولو لأعوام. كما فـى الخليـط الغـازى بـين الأيدروجـين والأكسـوجين عـن الظروف العادية من الحرارة ولكن فى وجود قطعة من البلاتين فـإن التفـاعل يتـم ليعطـى الماء.

1- $2H_2 + O_2 \xrightarrow{Room.\,Temp.}$ No reaction

2- $2H_2 + O_2 \xrightarrow{Pt/black} 2H_2O$

6- العامل الحفاز: ليس له تأثير على موضوع ومكان الاتزان. بالرغم من تغير مـدة الزمن اللازم للوصول إلى حالة الاتزان. فمن الواضح أن العامل الحفاز يزيـد (يعجـل) مـن سرعة التفاعل الأمامى والانعكاس بالتساوى لذا فإن نسبة معدل التفاعل ثابتـة ولا يتغـير فى نفس التفاعل الواحد. كما فى الشكل (1).

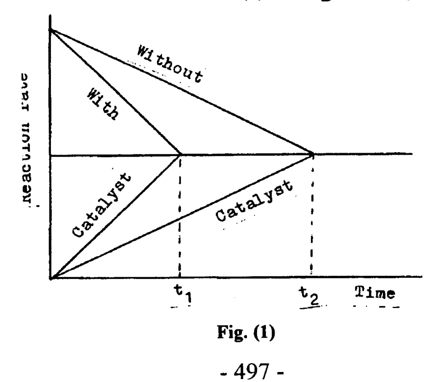


Fig. (1)

مثال: تجربة هابر لتحضير الأمونيا. يلاحظ أن التفاعل يسير ببطء فى عدم وجود العامل الحفاز. ولكن فى وجوده فإن التفاعل يسير فى الاتجاه اليمين حتى يصل إلى نقطة الاتزان الأولى والزمن اللازم للوصول إلى حالة الاتزان أقل.

7- تغير درجات الحرارة تساعد معدل التفاعل الحفزى على التعجيل كما لوكان التفاعل بدون حفز كما لوحظ فى تأثير مبدأ ليشاتيليه. ولكن فى بعض الأحيان تأثير الحرارة على التفاعل المحفز ربما يكون له تأثير عكسى. كما فى المحاليل الغروانية فى وجود البلاتين. مما يؤدى الزيادة فى ارتفاع درجة الحرارة إلى تجلط المواد المتفاعلة. أى أن التفاعل يسير فى بادئ الأمر حتى نقطة معينه من الحرارة ثم يتراجع التفاعل ويتناقص المعدل. وعلى العموم فإن معدل التفاعل له نهاية عظمى عند درجة حرارة معلومة وهذه الدرجة المعلومة من الدراسات التى أجريت على مثل هذه التفاعلات درجة الغليان للمواد المتفاعلة.

منشط العامل الحفاز **Promotor :**

يمكن أن تزداد نشاطية العامل الحفاز بإضافة مادة أخرى إلى وسط التفاعل وتعتبر مساعدة: وهذه المادة ليست فى طبيعتها حفازه بمعنى لو أخذت بمفردها ليس لها تأثير فى التفاعل ولكن يمكن القول يسمى حفاز Feeble catalyst.

إذا المادة المنشطة هى "عبارة عن مادة تزيد من فعالية ونشاطية العامل الحفاز ولكن ليست كالعامل الحفاز" فمثلا تحضير الأمونيا (هابر) الصناعى عندما يؤخذ الحديد عامل حفاز يضاف مادة أخرى منشطة وهى المولبيديوم أو أكسيد المولبيديوم

$$N_2 + 3H_2 \xrightarrow[\text{Harber process}]{Fe/Mo} 2NH_3$$

وفى بعض الأحيان يمكن استخدام خليط من العوامل الحفازه لتعيين الكفاءة العظمى للعامل الحفاز. كما فى تحضير الميثانول من أول أكسيد الكربون والأيدروجين فى وجود مخلوط الزنك + أكسيد الكروم كعامل حفاز.

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[Cr_2O_3]{Zn} CH_3OH$$

توضيح: **Explination:**

نظرية تنشيط العامل الحفاز ليست مفهومة وغير واضحة. ولكنها افتراضات محتملة.

أ- تغير فى الفراغ الشبكى: تتغير الفراغات الشبكية للعامل الحفاز، مما يؤدى إلى زيادة الفراغ بين حبيبات العامل الحفاز، وبالتإلى فـإن ادمصـاص مثـلا الربـاط لجزيئـات الأيدروجين على سطح العامل الحفاز تضعف وتتملص. وهذا يجعل التفاعل يسير أسـرع، كما فى الشكل رقم (2) مما يحول جـزئ الأيدروجـين إلى ذرات نشـطة تزيـد مـن سـرعة التفاعل شكل (2).

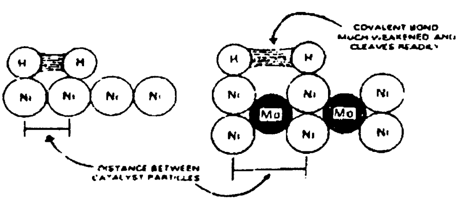


Fig. 2. How the change of crystal Lattice spacing of catalyst makes the reaction go faster.

ب- زيادة القمم والتحطيم. يؤدى وجود المنشط إلى زيادة القمم والتحطيم على سـطح العامل الحفاز مما يساعد على زيادة تركيز المواد المتفاعلة وكذلك فى معدل التفاعل. هـذه الظاهرة للمنشط ما هى إلا الخصائص الشائعة للعامل الحفاز الغير متجانس.

تسمم العامل الحفاز: Catalytic poisoning:

غالباً ما يتأثر العامل الحفاز الغير متجانس ويمنع تأثير ومفعولة كعامل حفاز بوجود كمية صغيرة من الشوائب فى المواد المتفاعلة. (المادة التى تحطم نشاطية العامل الحفاز فى تعجيل المواد المتفاعلة تسمى بالمسممة).

مثال: العامل الساعد (البلاتين) المستخدم فى أكسده ثانى أكسيد الكـبريت يمكـن تسـمم التفاعل بوجود أكسيد الزرنيخ (As_2O_3).

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow[\text{Poisoning}]{Pt/As_2O_3} 2SO_3$$

كما فى تحضير الأمونيا ووجود الحديد كعامل حفاز يمكن يتسـمم بواسـطة كـبريتيد الأيدروجين.

$$N_2 + 3H_2 \xrightarrow[\text{Poisoning}]{Fe/H_2S} 2NH_3$$

$$2H_2 + O_2 \xrightarrow[\text{Poisoning}]{Pt/CO} 2H_2O$$

Explination:

توضيح:

أ- يلاحظ أن المادة المسممة يمكن أن تمتص على سطح العامل الحفـاز وتعمـل علـى عدم اتصال المواد المتفاعلة على سطح العامل الحفاز. أو تقلـل مـن مسـاحة سـطح العـامل الحفاز التى هى شرط فى زيادة معدل التفاعل. كما فى الشكل (3).

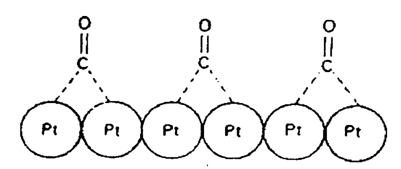


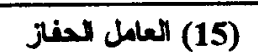
Fig. 3. Poisoning of platinum catalyst by carbon monoxide.

ب- فى بعض الأحيان يتفاعل العامل الحفاز مع المادة الشائبه مما تفقده فعاليته كما فى المعادلة الآتية:

$$Fe + H_2S \longrightarrow FeS + H_2\uparrow$$

Autocalalysis: الحفز الذاتى:

عندما يكون أحد المواد الناتجة من التفاعل كعامل حفاز لسريان التفـاعل مثـل هـذه العملية تعرف بـالحفز الذاتـى. وفـى هـذه العمليـة (5) معـدل التفـاعل الابتدائـى يـزداد تدريجيا بدءًا من تكوين ناتج التفاعل الحفزى. شكل (4) نلاحظ أن معدل التفاعل يـأخذ نهاية عظمى مع اكتمال التفاعل.



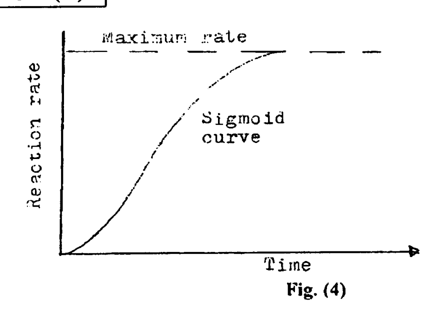


Fig. (4)

مثال: فى عملية تحلل خلات الإيثيل فى وسط حمضى (H^+) فإن نـاتج التفـاعل حمـض الخليك والكحول. لذا فإن حمض الخليك يعمل أيضا كعـامل حفـاز بالإضافـة إلى وجود الوسط الحمضى.

$$CH_3COOC_2H_5 \xrightarrow[H_2O]{(H^+)} CH_3COOH + C_2H_5OH$$

2– أكسدة حمض الاكساليك بواسطة برمنجنات البوتاسيوم المحمضة. فيكون الناتج أيضا كبريتات المنجنيز التى تعمل أيضا كعامل حفاز.

3– تكسير هيدريد الزرنيخ. الزرنيخ الحر الناتج من تكسير هيدريد الزرنيخ يمكن أن يكون عامل حفاز لتكسير (AsH_2) . كما فى المعادلة الآتية

$$2AsH_2 \xrightarrow[\text{catalyst}]{} 2As + 3H_2$$

الحفاز السالب : Negative catalysis

عندما يؤثر العامل الحفاز على معدل التفاعل (يبطئ أو يقلل) التفاعل فإنه فى هـذه الحالة يعرف الحفاز السالب أو المانع

مثال: أكسده الكلوروفورم ($CHCl_3$) والمستخدم للحساسية. وعند تعرضه للجو فى وجود الهواء فإنه يتحول إلى ($COCl_2$) كربونيل كلوريد وهى مادة سامة

$$4CHCl_3 + 3O_2 \longrightarrow 4COCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

وعند إضافة 2% من الكحول الإيثيلي إلى الكلوروفورم الذى يعمل كعامل حفاز سالب والذى يعمل على إخماد تكوين كربونيل كلوريد.

2– تكسير فوق أكسيد الأيدروجين

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$$

فعند إضافة محلول حمضى أو الجليسرول فإنه يمنع عملية التكسير.

3– مانع التخبيط فى السيارات (رابع إيثايل الرصاص). فعند إضافة رابع إيثايل الرصاص $Pb(C_2H_5)_4$ إلى البترول (الوقود) فإنه يمنع سرعة أو فرقعة الاحتراق للوقود وهو دلالة على التخبيط فى الموتور.

توضيح: Explination:

1– ميكانيكية العامل الحفاز السلبى مختلف باختلاف التفاعلات. نفترض أن عملية تكسير فوق أكسيد الأيدروجين بواسطة تحلل بعض قطع من الزجاج (الإناء) الحاوى لـه. فعند إضافة محلول حمضى فإنه يكسر المركب المتحلل من الزجاج القلوى وبالتالى يمنع عملية تكسير فوق أكسيد الأيدروجين.

2– بواسطة تكسير سلسلة التفاعل. فى بعض الحالات. كان من المعتقد العوامل الحفازه السلبية تعمل بتكسير سلسلة التفاعلات.

مثال: فى عملية اتحاد الأيدروجين والكلور (تفاعل سلسلة) حيث يقف التفاعل السلسلة له بواسطة ثلاثى كلوريد النتروجين NCl_3.

$$Cl_2 \longrightarrow Cl^{\cdot} + Cl^{\cdot}$$

$$H_2 + Cl^{\cdot} \longrightarrow HCl + H^{+}$$

$$H^{\cdot} + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl^{-}$$

(NCl_3) تكسر سلسلة التفاعل بامتصاص خطوه التتابع، وبالتالى يقف التفاعل.

الطاقة النشطة والعامل الحفاز: Activation energy and catalysis

طبقا لنظرية الصدمات، يحدث التفاعل بواسطة الصدمات للمواد المتفاعله (الجزيئات أو الأيون). فعند درجة الحرارة (حرارة الغرفة) فإن الجزيئات لا تملك كمية من الطاقة وعملية الصدمات ليست مؤثرة فى التفاعل. وعندما نحدث ارتفاع فى درجة الحرارة فإن الطاقة الكيناتيكية (الحركية) للجزيئات تزداد ومع ذلك فإن عملية حدوث

تفاعل لا تتم حتى الوصول إلى كمية من الطاقة لازمة لعملية التفاعل. وبالتالي فإن الطاقة النشطة تعرف بأنها (كمية الطاقة اللازمة والمطلوبة لتحدث تفاعل) وبالتالي فإن عملية الجزيئات النشطة ما هي إلا حادثة عن حدوث الصدمات بين الجزيئات لتكوين مركب متراكب نشط، وينشأ عن ذلك حدوث أربطة جديدة ناتجة عن عملية تحطيم المركب المتراكب النشط.

وعند إضافة أو وجود عامل الحفاز فى وسط التفاعل فإنه يؤدى إلى تخفيض هذه الطاقة اللازمة لتنشيط الجزيئات والوصول إلى نفس النتيجة مع تخفيض الطاقة من التفاعل ومن النتائج فى وجود العامل الحفاز. كما يلاحظ أن التفاعل يسير بصورة أسرع.

نظريات الحفز : The theories of catalysis

يوجد نظريتان أساسيتان للعامل الحفاز وهما :

1- نظرية تكوين المركبات الخطوه الوسطية.

2- نظرية الإدمصاص

وعموما فإن النظرية الأولى تتبع الحفاز المتجانس والثانية تتبع الحفاز غير المتجانس.

1- نظرية تكوين مركبات الخطوة الوسطية كما نوقش سابقا عن عمل العامل الحفاز وكما برهن على وجود مسار جديد، ففى وجود العامل الحفاز يحدث تكوين خطوة وسطية مع أحد المواد المتفاعلة. وأن هذه الخطوة تكون أسرع ما يمكن من الخطوة الثانية عند تفاعلها مع المركب الثانى المتفاعل. ويمكن شرح هذه النظرية بالمعادلات الآتية :

$$A + B \longrightarrow AB$$

وعند وجود (C) عامل حفاز فإن التفاعل يسير خلال التفاعلات

$$A + C \longrightarrow AC \text{ (intermediate)}$$

$$AC + B \longrightarrow AB + C$$

وبالتالى فإن مجموع الطاقة فى الخطوة الثانية والثالثة أقل من التفاعل الأول.

مثال: اكسدة ثانى اكسيد الكبريت المحفز بأكسيد النتروجين (NO) كعامل حفاز (عمليات الغرف فى تحضير حمض الكبريتيك)

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow{NO} 2SO_3$$

ميكانيزم التفاعل:

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2 \quad \text{(intermediate compound)}$$

$$NO_2 + SO_2 \longrightarrow SO_3 + NO$$

مثال: تحضير الايثير من الكحول الايثيلى فى وجود حمض الكبريتيك كعامل حفاز

$$C_2H_5OH + C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4} (C_2H_5)_2O + H_2O$$

ميكانيزم التفاعل:

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{ethyl hydrogen sulphate}}{C_2H_5HSO_4} + H_2O$$

$$C_2H_5HSO_4 + C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5OC_2H_5 + H_2SO_4$$

مثال: التكسير الحرارى لكلورات البوتاسيوم ($KClO_3$) فى وجود العامل الحفاز ثانى اكسيد المنجنيز (MnO_2).

$$2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} 2KCl + 3O_2$$

ميكانيزم التفاعل:

$$2KClO_3 + 6MnO_2 \longrightarrow \underset{\text{(intermediate compound)}}{6MnO_3} + 2KCl$$

$$6MnO_3 \rightarrow 6MnO_2 + 3O_2$$

مثال: تحضير الطولوين (ميثيل بنزين) $C_6H_5CH_3$ بتفاعل البنزين مع كلوريد الميثيل CH_3Cl باستخدام كلوريد الالومونيوم كعامل حفاز.

$$C_6H_6 + CH_3Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_3 + HCl$$

ميكانيزم التفاعل:

$$CH_3Cl + AlCl_3 \longrightarrow \underset{\text{intermediate compound}}{(CH_3)^+ (AlCl_4)^-}$$

$$C_6H_6 + (CH_3^+)(AlCl_4^-) \longrightarrow C_6H_5CH_3 + AlCl_3 + HCl$$

وكما هو ملاحظ أن عملية فصل المركب الوسط والبرهنه عن مدى تكوينه والكيفية فإنها عملية صعبة.

2- نظرية الادمصاص The adsorption theory

هذه النظرية تشرح ميكانيكية التفاعل الحادث بين الغازات مع العامل الحفاز الموجود على هيئة (صلب) (غير متجانس). ويلاحظ أن عملية الادمصاص أيضا ماهى الا خطوة وسطية متكونة (مركب متراكب نشط) على سطح العامل الحفاز.

ولشرح أو تفسير هذه النظرية للحفز الملتصق. بأخذ مثال لعملية هدرجة المركبات العضوية الغير مشبعة فى وجود معدن النيكل المجزأ كعامل حفز

$$\underset{\text{ethene}}{H_2C = CH_2} \xrightarrow{H^+/Ni} \underset{\text{ethane}}{CH_3 - CH_3}$$

وتتم عملية الحفز على عدة خطوات هى:

1- جزيئات الايدروجين تصطدم بسطح النيكل وتلتصق بقوى فاندرفال أو أربطة التكافؤ الحسيه (residual bonds) لذرات النيكل ويحدث إدمصاص فيزيائى لجزيئات الأيدروجين على سطح النيكل على هذه الخطوات

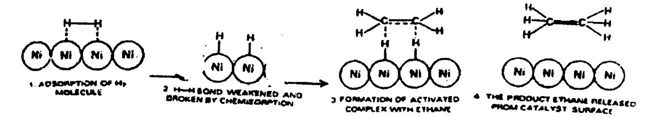


Fig.(5)

الجزيئات المدمصة فى بادئ الأمر تكون مزدحمة على سطح العامل الحفاز ولكن فى الوسط الغازى يوجد فراغ كبير فى الفراغ. ولكن فى وجود العامل الحفاز يزيد من تركيز المواد الغازية (الجزيئات) على سطح الحفاز، مما يزيد من الصدمات ويؤدى إلى تعجيل التفاعل (تبعا لقانون فعل الكتلة) خطوة رقم (1).

2- الرباط التساهمى بين الجزيئات لجزئ الأيدروجين يحدث ضعف له ثم يحدث الكسر لهذا الرباط. الرباط (H-H) يكون أقل من رباط (Ni-Ni) والقيمة (0.74A°). وعملية الادمصاص تشد هذا الرباط مما يؤدى إلى ضعفه. ثم يؤدى أيضا إلى قطع أو كسر

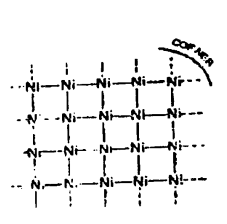
هذا الرباط للأيدروجـــين وتظـل متصلـة بـالنيكل بربـاط كيميـائى بـين أيـون الأيدروجـين والنيكل. وتعرف بالادمصاص الكيميائى (chemisorption) خطوة (2).

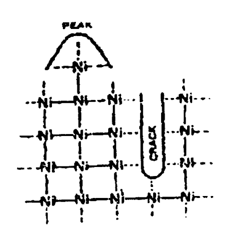
3- تكوين المركب المتراكب النشط. بعد عمليـة الادمصـاص الكيميـائى بـين النيكـل والايدروجين يحدث التصاق (تماسك) بين هذا المركب المتراكب والجزيئات الأخرى للمواد المتفاعلة (ethene) برباط كيميـائى جزئـى لتكويـن مركـب آخـر مـتراكب. هـذا المركـب المتراكب يمتلك طاقة أقل من المطلوبة لعملية عدم التغير وما هى إلا مرحلة إنتقالية.

4- تحطيم المركب المتراكب (فصله) الناتج من سـطح العـامل الحفـاز. هـذا المركـب المتراكب الغير ثابت يتكسر ثم يحدث كسر للرباط (Ni-H) ويتكون رباط آخر ثـابت بـين ذرات الأيدروجين وجزئ الإيثين لإنتاج مركب إيثان (ethane).

المركز النشط: Active Center:

سطح العامل الحفاز كما هو الحال يشبه التوتر السطحى فى أن الرباط الموجود على السطح غير متزن، وعليه فإن جزيئات الغازات تمتص على سطح العامل الحفاز بواسـطة هذه الأربطة الحرة. كما أن عملية توزيع هذه الأربطة على سـطح العـامل الحفـاز ليسـت واحدة. إلا أن المراكز النشطة توجد فقط على الأركان والقمم والتجويف شكل (6).





Active Centres on catalyst surface.

Fig. (6)

تفسير نظرية الإدمصاص:

حالة التجزئة للمعدن، التجزئة الدقيقة أو فى الشكل الغروى، يؤدى إلى وجود أربطة حرة كثيرة، التى تؤدى إلى كفاءة أكثر من ذلك العامل الحفاز الذى على شكل قضيب أو على هيئة كتلة شكل (7).

```
Pt -≷- Pt              -Pt -  -Pt-
   ≷
   ≷        ⟶
Pt -≷- Pt              -Pt-   -Pt-
```

Fig. (7)
Subdivision of a catalyst becomes more efficient due to increase of free valence bonds.

2- حدوث تسمم العامل الحفاز وهذا يحدث عند ما يعاق أربطة التكافؤ الحرة بواسطة إدمصاص آخر مفضل أو بواسطة رباط كيميائى.

3- المنشط للعامل الحفاز يزيد من أربطة التكافؤ على سطح العامل الحفاز بحدوث تغيير فى الشكل البللورى مما يساعد على زيادة نشاطية العامل الحفاز.

العوامل الحفازه الحامضية – القاعدية **Acid - base catalysis**

عديد من تفاعلات العوامل الحفازه المتجانسة يمكن أن تحفز بواسطة أحماض أو قواعد أو بهما لتفاعل واحد وهذه غالبا ما تسمى بالعوامل الحفازه الحامضية – القاعدية.

وقد اقترح أرهينيوس أن العامل الحفاز الحمضى فى الحقيقة يرجع إلى أيون الأيدروجين (H^+) المصدر من الحمض القوى، بينما العامل الحفاز القاعدى ناتج عن (OH^-) من المواد القلوية القوية.

أمثلة:

1- تحلل السكر — 1- Inversion of can suger

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H^+} C_6H_{12}O_6 + H_6H_{12}O_6$$

تحول الكيتون إلى إنول — Keto-Enol tautomerism of acetone

$$\underset{\text{keto form}}{CH_3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH_3} \xrightarrow{H^+} \underset{\text{enol form}}{CH_3 - \overset{\overset{OH}{|}}{C} = CH_2}$$

2- Decomposition of nitramede — 2- تكسير مركب نترامبد

$$NH_2NO_2 \xrightarrow{OH^-} N_2O + H_2O$$

3- Hydrolysis of an ester: — 3- تحلل الاستر

$$\underset{\text{ester}}{CH_3COOC_2H_5} \xrightarrow{H^+ \text{or} OH^-} \underset{\text{acetic acid}}{CH_3COOH} + \underset{\text{ethanol}}{C_2H_5OH}$$

العوامل الحفازه العامة للأحماض – القواعد: General acid - base catalysis:

في العصر الحديث وجد أن:

أ- ليس فقط أن أيون الأيدروجين (H^+) الذى يعتبر عامل حفاز حامضى ولكن كل أحماض برونستد (بروتون عاطى) يؤدى كعامل حفاز حمضى (وهذا يعنى H^+)، الحمض الضعيف الغير متفكك (CH_3COOH) الكاتيون للقواعد الضعيفة (NH_4^+) أو ايون الهيدرونيوم (H_3O^+).

ب- ليس فقط أن أيون الهيدروكسيل (OH^-) هو عامل حفاز قاعدى. ولكن أيضا كل قواعد بروتستد (بروتون مستقبل) يودى كعامل حفاز قاعدى (OH^-)، الأنيون للحمض الضعيف (CH_3COO^-)، الماء فقط (H_2O) فمثلا، يمكن إجراء هذا التفاعل فى وجود أيون الخلات.

$$NH_2NO_2 \xrightarrow{CH_3COO^-} N_2O + H_2O$$

ميكانيكية العامل الحفاز الحمضى القاعدى:

Mechanism of acid - base catalysis:

أ- فى العامل الحفاز الحمضى يكون أيون الأيدروجين (أو بروتون المشار اليه من حمض برونستد) مركب وسطى متراكب مع المادة المتفاعلة. ثم بعد ذلك لتعطى بروتون متخلف: مثل

$$\underset{\text{acetone}}{CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3} \xrightarrow[\text{intermediate}]{H^+} \underset{\text{enol form}}{CH_3-\overset{\overset{\displaystyle OH^+}{\|}}{C}-CH_3} \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}=CH_2 + H^+$$

ب- فى العامل الحفاز القاعدى: يكون أيون الهيدروكسيل (OH^-) (أو بروتون المشار إليه من قاعدة برونستد – بروتون مستقبل) مركب وسطى متراكب مع المادة المتفاعلة والتى بعد ذلك يحدث لها تكسير كما فى التفاعل التالى:

$$NH_2NO_2 \xrightarrow{OH^-} H_2O + NHNO_2^- \text{ (intermediate)}$$

$$NHNO_2 \longrightarrow N_2O + OH^-$$

or by acetate ion

$$NH_2NO_2 + CH_3COO^- \longrightarrow CH_3COOH + NHNO_2^-$$

$$NHNO_2^- \longrightarrow N_2O + OH^-$$

$$OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O$$

الانزيم الحفاز **Enzyme catalysis**

عديد من التفاعلات العضوية لها مجال واسع في جسم الحيوان، النبات لحفظ العمليات الحيويه اللازمة لحفظ الحياة. تتم هذه التفاعلات في وجود مركبات حفازه، هذه المركبات الحفازه تعرف بالانزيم. وجدت كل الانزيمات أنها جزيئات بروتينية متراكبة اذا. "الانزيمات عبارة عن جزيئات بروتينية تعمل كعوامل حفازه لتسرع من التفاعلات العضوية في الخلايا الحيه" والعوامل الحفازه المحضره بواسطة الانزيمات تعرف بالانزيم الحفاز.

أمثلة على العوامل الحفازة الانزيمية:

بعض الامثلة الشائعة للتفاعلات الكيميائية البيولوجية والمحفزة بواسطة الانزيمات وهى:

1- تحلل السكر بانزيم "الانفرتاز"

$$\underset{}{C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow{\text{invertase}} \underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Fractose}}{H_6H_{12}O_6}$$

2- تحول الجلوكوز إلى إيثانول بواسطة إنزيم "الزيماز"

$$C_{12}H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{zymase}} 2C_2H_5OH + CO_2$$

3- تحلل اليوريا بواسطة انزيم يوراز

$$H_2N - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - NH_2 \xrightarrow{\text{urase}} 2NH_3 + CO_2$$

ميكانيكية انزيم الحفز Mechanism of enzyme catalysis

السلسلة الطويلة لجزئ البروتين (الانزيم) تعتبر ملتفه حول بعضها لتكون مادة غراونية متماسكة على هيئة جسيمات مع وجود فراغات بيئية على السطح. هذه الفراغات ما هى إلا لمجموعات نشطة ($-NH_2$, $-OH$, $-SH$ and $-COOH$) والتى تعرف بالمراكز النشطة، الجزيئات التى تأخذ عكس هذه التعريجات وهذه التجويفات بحيث تصبح كأنها مكملة لها أو متممة لها وتدخل فى هذه الفراغات (تعرف القفل والمفتاح) (lock - key theory). وبالتالى فإن الانزيم يكون ما يشبه بالمركب التراكب مع المادة الخاضعة له (المتفاعلة)، والتى فى الحال تتكسر للحصول على ناتج التفاعل.

كما اقترح كل من ميشيل ومنتين (1913) هذه الميكانيكية:

$$E + S \longrightarrow \underset{\text{complex}}{ES} \rightarrow P + S$$

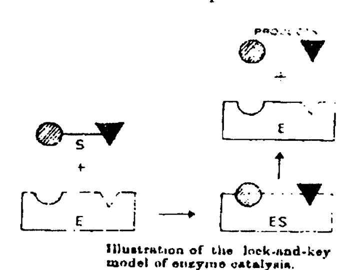


Illustration of the lock-and-key model of enzyme catalysis.

Fig. (8)

خصائص العامل الحفاز الإنزيمى : Characteristics of enzyme catalysis

الانزيم يشبه على العموم العامل الحفاز الغير متجانس. وعلى أى حال فهو ينفرد فى الكفاءه والدرجة العاليه فى الخصوصية. بعض الأشياء المهمة المتقدمة للانزيمات الحافزه يمكن وصفها كما يلى:

1- الانزيمات لها أعلى كفاءة فى العوامل الحفازه المعروفة. لو قورن مع العوامل الحفازة الأخرى فالانزيم الحفزى له كفاءة عاليه، وهذا يعنى أن إنزيم واحد له القدرة فى

أن يحول أكثر من مليون جزئ متفاعل إلى نواتج. وله خاصية تخفيض الطاقة الحرة للتفاعل بالمقارنة مع العوامل الأخرى فمثلا:

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$$

فى عدم وجود العامل الحفاز فإن الطاقة الحرة 18 ك سعر حرارى/مول، فى وجود العامل الحفاز فإن الطاقة تخفض إلى 11 ك سعر حرارى/مول ولكن فى وجود الانزيم كعامل حفاز فإن الطاقة الحرة تصل إلى 2 ك سعر حرارى/مول.

2- الدرجة المطلقة فى الخصوصية وهذا يعنى أن لكل انزيم معين له تفاعل خاص به كما فى انزيم اليوراز - يوريا وهو من فول الصويا (soya been) ولايوجد انزيم آخر له هذه الخصوصية فى تحلل اليوريا.

$$H_2N-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2 \xrightarrow[H_2O]{urease} 2NH_3 + H_2O$$

$$H_2N-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NHCH_3 \xrightarrow[H_2O]{urease} \text{No reaction}$$

$$H_2N-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2 \xrightarrow[H_2O]{zymase} \text{No reaction}$$

3- معدل تفاعل الانزيم الحفاز أعلى مايمكن عند درجة حرارة عظمى للانزيم بحيث يزداد معدل تفاعل الانزيم الحفاز مع زيادة ارتفاع درجة الحرارة ولكن حتى درجة حرارة معينة، لأن مقومات الانزيم والشكل الثابت للبروتون يتحطم مع ارتفاع درجات الحرارة، وبالتالى فإن درجة معدل التفاعل تقل تدريجيا حتى يصل للصفر.

فمثلا النهاية العظمى لدرجة الحرارة لعمل الإنزيم فى جسم الإنسان هى (37°C)، وعند درجات حرارة عالية، فكل التفاعلات البيولوجية تفقد النشاطيه الانزيمية. ولهذا فإن درجة الحرارة لجسم الإنسان يجب أن تكون ثابتة والمحافظة عليها.

4- معدل التفاعلات المحفزه بالانزيم يكون أقصى معدل سرعة عند أعلى أس أيدروجينى. فمثلا يكون أعلى نشاطية للانزيم فى جسم الانسان عند رقم أس أيدروجينى 7.4 وأقل من هذه القيمة تنخفض القيمة النشاطية للإنزيم.

5- يمكن حدوث تسمم للإنزيمات أو تخمد أويبطل عملها أو تكسير كـاملا بإضافـة مواد أخرى، حيث ان هذه المواد تتفـاعل مـع المجموعـات النشـطة علـى سـطح الانزيـم وتخثره. فمثلا

$$Enz - SH + Ag^{+} \xrightarrow{poisoning} Enz - SAg + H^{+}\uparrow$$

والنشاطيه البيولوجية لعديد من الأقراص الدوائية ترتبط بنشاطها مثل أقراص السلفا، البنسيلين ومشتقاته لها القدرة على مقاومة البكتريا.

6- كذلك فإن نشاطية الانزيم تزداد فعاليتها مع زيادة وجود منشط أو انزيم مصاص آخـر. فمثـلا الايونـات النحـاس - المنجنـيز - الكوبلـت - الصوديـوم. بإضافـة كلوريـد الصوديوم ينشـط انزيـم Amylase. كمـا أن إضافـة بعـض الفيتامينـات يـؤدى إلى زيـادة التنشاطيه، والذى يعرف بالانزيم المصاحب (Coenzyme).

أسئلة علي العامل الحفاز

1- عرف مايلى - العامل الحفاز - العامل الحفاز السلبى - العامل الحفاز الموجب.

2- مالمقصود من:

أ- العامل الحفاز المتجانس ب- العامل الحفاز الغير متجانس.

اشرح بالتفصيل مستعينا بالأمثلة فى كل حاله.

3- اكتب عن الخصائص المهمة للتفاعلات المحفزة. ولماذا يكـون العـامل الحفـاز المجـزأ أقوى فى التأثير لمعدل التفاعل.

4- أكتب نبذة عن. تسمم العامل الحفاز، منشط العامل الحفاز ثم اشرح لماذا لايؤثر العامل الحفاز على موضع الاتزان، بالرغم من تأثيره على الزمن اللازم للوصول إلى الإتزان.

5- اكتب عن: هل يمكن العامل المساعد تأثير على معدل التفاعل بصفة مطلقة؟

6- ما هو مفهومك عن الحفز الذاتى؟ مستعينا بالأمثله.

7- عرف النظريات الرئيسية لميكانيكية العامل الحفاز.

8- بماذا تعرف عن نظرية المفتاح - القفل.

9- اكتب عن نظريات العوامل الحفازه.

10- اشرح أربع تطبيقات للعوامل الحفازه.

جدول (1) بعض الثوابت الفيزيائية التي يستفاد بها في مسائل الكيمياء الفيزيائية وهذه الثوابت هي :

Acceleration of gravity (g)	= 980.7 cm. $Sec.^{-2}$
	980.7 dyne g^{-1}
Density of mercury at 0°C.	= 13.5955 g/cm^3
Density of mercury at 25°C.	= 13.5340 g/cm^3
1 Litre (1)	= 1000.028 cm^3
1 Calorie (cal.)	= 4.184 Joules
1 Joule	= 10^7 erg.
1 Faraday (F)	= 96500 coulombs $equiy.^{-1}$
	= 96500 cal. $Volt^{-1}$ $equiy.^{-1}$
Avogadro's Number (N)	= 6.025 x 10^{23} $mole^{-1}$
Universal gas constant	= 8.314 Joules. deg^{-1} $mole.^{-1}$
	= 1.987 cal. deg^{-1} $mole.^{-1}$
	= 0.0821 atm. deg^{-1} $mole.^{-1}$
Boltzmann constant (k) = (R/N.)	= 1.38 x 10^{-16} erg^{-1} $mole.^{-1}$
Planck's constant (h)	= 6.62 x10^{-27} erg^{-1} sec
Velocity of light (c)	= 2.998 x 10^{10} cm. sec^{-1}
Electronic charge (e) = (F/N)	= 1.6 x 10^{-19} coulomb.
	= 1.6 x 10^{-29} e.m.u.
Specific charge of electron (e/m)	= 5.27 x 10^{-17} e.s.u/g.
Electron rest mass (m)	$= (\frac{e}{e/m}) = 9.1 \times 10^{-25}$ g.
Ratio $\frac{\text{mass of electron}}{\text{mass of hydrogen atom}}$	$= \frac{9.1\times10^{-28}}{1.673\times10^{-25}} = \frac{1}{1837}$
Ratio $\frac{\text{Physical At. Wt.}}{\text{Chemical At. Wt.}}$	$= \frac{16.0044}{16.0000} = 1.00027$
1 Electron volt (eV)	= 1.6 x 10^{-12} erg. $molecule^{-1}$
Ionic product of water (K_w)	= 10^{-14} at 25°C
1 Watt	= 1.00 Joule $sec.^{-1}$
	= 1.00 Joule $sec.^{-1}$
1 Atmosphere	= 760 mm Hg
	= 1.01325 x 10^{-6} dyne cm^{-2}
	= 1033.3 gm cm^{-2}

جدول (2) بعض وحدات الكيمياء الفيزيائية ووحداتها :

Physical quantity	name	SI equivalent
Length	Angstrom (Å)	10^{-10} m
	Inch (in)	0.0254 m
	Foot (ft)	0.3084 m
	Mile	1.609 m
Volume	Litre	10^{-3} m^3
Mass	Pound (Ib)	0.4535924 kg
Force	Dyne (dyn)	10^{-5} N
	Poundal	0.138255 N
Pressure	atmosphere (atm)	101.325 N m^{-2}
	torr (mm Hg)	133.322 N m^{-2}
	Bar	10^5 N m^{-2}
Energy	Erg	10^{-7} J
	Calorie (cal) = 4.3 ml.atm	4.1840 J
	Electron volt (eV)	0.16021 x 10^{-18} J
Power	Horsepower (hp)	745.700 W
Viscocity	Poise	10^{-1} kg m^{-1} s^{-1}
Dipole moment	debye	3.338 x 10^{-30} m C
Surface tension	Dyne cm^{-1}	10^{-3} N m^{-1}

جدول (3) الكسور ومضاعفتها بالرموز الخاصة بها :.

Multiples and submultiples	Prefix	Symbol
10^{12}	tetra	T
10^{9}	giga	G
10^{6}	mega	M
10^{3}	kilo	k
10^{-1}	deci	d
10^{-2}	centi	C
10^{-3}	milli	m
10^{-8}	micro	μ

Note that in the case of units of mass, the prefix is to be placed in front of the symbol for gram (g). Thus 1 g = 10^{-3} kg; I mg = 10^{-6} kg.

جدول (4) المتسلسلة التقاربية :

1 Å = 10^{-10} m
1 litre = 10^{-3} m^{-2}
1 atm = 101.325 N m^{-2}

1 erg = 10^{-7} J
1 cal = 4.1840 J
1 eV = 0.16022 × 10^{-18} J

جدول (5) تحويلات الطاقة :

-	J molecule^{-1}	kJ mol^{-1}	erg molecule^{-1}	Kcal mol	eV
1 J molecule^{-1}	1	0.16603×10^{-20}	1×10^{7}	1.4395×10^{20}	6.2420×10^{18}
1 kJ mol^{-1}	6.0229×10^{20}	1	0.16603×10^{-13}	0.23900	0.010363
1 erg molecule^{-1}	1×10^{-7}	6.0229×10^{-13}	1	1.4395×10^{13}	0.02420×10^{11}
1 Kcal mol^{-1}	0.69498×10^{-20}	4.1840	0.69408×10^{-13}	1	0.043361
1 eV	0.16022×10^{-18}	96.4905	0.16022×10^{-11}	23.0618	1

جدول (6) بعض الوحدات ورموزها :

Physical quantity	Name of unit	Symbol
Length	metre	m
Mass	kilogram	kg
Time	second	s
Electric current	ampere	A
Thermodynamic temperature	degree kelvin	K
Amount of substance	mole	mol

جدول (7) بعض الثوابت المستخدمة في الكيمياء الفيزيائية ووحداتها:

Physical quantity	SI name or special Name and symbol	SI Symbol
Area	Square metre	m^2
Volume	Cubic metre	m^3
Density	Kilogram per cubic metre	$kg\ m^{-3}$
Velocity	Meter per second	$m\ s^{-1}$
Angular velocity	Radian per second	$rad\ s^{-1}$
Acceleration	Metre per second squared	$m\ s^{-2}$
Force	Newton (N)	$kg\ m\ s^{-1} = J\ m^{-1}$
Pressure	Newton per square metre	$N\ m^{-2}$
Energy	joule (J)	$kg, m^2, s^{-2} = N\ m$
Power	Watt (W)	$kg, m^2\ s^{-3} = J\ s^{-1}$

جدول (8) خصائص الاحماض غير العضوية

Reagent	Per cent by weight	Specific gravity	Normality
Hydrochloric acid	35	1.18	11.3
Nitric acid	69	1.41	15.4
	70-71	1.42	16.0
Sulphuric acid	96	1.84	36.0
Perchloric acid	70	1.66	11.6
Hydrofluoric acid	46	1.15	26.5
Phosphoric acid	85	1.69	44
Acetic acid	99.5	1.05	17.4
Ammonium hydroxide	27 (MH_3)	0.90	14.3

جدول (٩) الرقم الأيدروجيني للأحماض والقواعد عند تركيزات ثابتة

Reagent	Approximate pH
Acids:	
Hydrochloric acid N	0.1
Hydrochloric acid 0.1 N	1.1
Hydrochloric acid 0.01 N	2.0
Sulphuric acid N	0.3
Sulphuric 0.1 acid N	1.2
Sulphuric0.01 acid N	2.1
Orthophosphoric acid 0.1 N	1.5
Oxalic acid 0.1 N	1.6
Citric acid 0.1 N	2.2
Tartaric acid 0.1 N	2.2
Formic acid 0.1 N	2.3
Acetic acid N	2.4
Acetic 0.1 acid N	2.9
Acetic 0.01 acid N	3.4
Boric acid 0.1 N	5.2
Bases:	
Sodium (or potassium) hydroxide N	14.0
Sodium hydroxide 0.1 N	13.0
Sodium hydroxide 0.01 N	12.0
Sodium carbonate 0.1 N	11.6
Ammonium hydroxide N	11.6
Ammonium hydroxide 0.1 N	11.1
Ammonium hydroxide 0.01 N	10.6
Borax 0.1 N	9.2
Sodium bicarbonate 0.1 N	8.4

جدول (10) قيم حاصل الإذابة لبعض المواد

Substance	Formula	Constant
Aluminum Hydroxide	$Al(OH)_5$	1.0×10^{-33}
Barium carbonate	$Ba CO_5$	8.1×10^{-9}
Barium chromate	$Ba CrO_4$	2.4×10^{-10}
Barium fluoride	BaF_2	1.73×10^{-6}
Barium iodate	$Ba(IO_2)_2 2H_2O$	6.5×10^{-10}
Barium oxalate	$Ba C_2O_4 . 2H_2O$	1.2×10^{-7}
Barium sulphate	$Ba SO_4$	1.08×10^{-10}
Cadmium oxalate	$CdC_2O_4 . 3H_2O$	1.53×10^{-8}
Cadmium sulphide	CdS	7.8×10^{-27}
Calcium carbonate	$Ca CO_2$	8.7×10^{-9}
Calcium fluoride	$Ca F_2$	3.45×10^{-11}
Calcium hydroxide	$Ca(OH)_2$	5.8×10^{-6}
Calcium iodate	$Ca(IO_2)_2 . 6H_2O$	6.44×10^{-7}
Calcium oxalate	$Ca C_2O_4 . H_2O$	2.57×10^{-9}
Calcium sulphate	$Ca SO_4$	3.24×10^{-4}
Cupric iodate	$Cu(IO_2)_2$	1.4×10^{-7}
Cupric sulphide	$Cu S$	8.5×10^{-45}
Cuprous iodide	$Cu I$	5.06×10^{-12}
Cuprous sulphide	$Cu_2 S$	2×10^{-47}
Cuprous thiocyanate	$Cu SCN$	1.6×10^{-11}
Ferric hydroxide	$Fe(OH)_2$	1.1×10^{-36}
Ferrous hydroxide	$Fe(OH)_2$	1.64×10^{-14}
Ferric sulphide	Fe_2S_3	4×10^{-17}
Lead bromide	$Pb Br_2$	4.6×10^{-6}
Lead carbonate	$Pb CO_3$	3.3×10^{-14}
Lead chloride	$Pb Cl_3$	1.7×10^{-5}
Lead chromate	$Pb CrO_4$	1.77×10^{-14}
Lead fluoride	$Pb F_2$	3.7×10^{-8}
Lead iodate	$Pb(IO_3)_2$	2.6×10^{-13}
Lead iodate	$Pb I_2$	8.3×10^{-9}
Lead sulphate	$Pb SO_4$	1.06×10^{-8}
Lead sulphide	$Pb S$	8.4×10^{-29}

تابع جدول (10)

Magnesium ammonium phosphate	$Mg\,NH_4\,PO_4.6H_2O$	2.5×10^{-15}
Magnesium carbonate	$Mg\,CO_8$	1.0×10^{-5}
Magnesium hydroxide	$Mg\,(OH)_2$	1.2×10^{-11}
Magnesium oxalate	$Mg\,C_2O_4$	8.57×10^{-5}
Mercuric sulphide	$Hg\,S$	3×10^{-53}
Mercurous bromide	$Hg_2\,Br_2$	1.3×10^{-22}
Mercurous carbonate	$Hg_2\,CO_3$	9×10^{-17}
Mercurous chloride	$Hg_2\,Cl_2$	1.1×10^{-18}
Mercurous iodide	$Hg_2\,I_2$	4×10^{-29}
Mercurous sulphide	$Hg_2\,S$	1×10^{-45}
Nickel sulphide	$Ni\,S$	1.8×10^{-21}
Silver acetate	$Ag\,C_2H_3O_2$	4×10^{-5}
Silver bromate	$Ag\,Br\,O_8$	5.77×10^{-5}
Silver bromide	$Ag\,Br$	7.7×10^{-13}
Silver carbonate	$Ag_2\,CO_3$	8.2×10^{-12}
Silver chioride	$Ag\,Cl$	1.56×10^{-10}
Silver chromate	$Ag_2\,CrO_4$	9×10^{-12}
Silver cyanide	$Ag\,[Ag\,(CN)_2]$	2.2×10^{-12}
Silver dichromate	$Ag_2\,Cr_2\,O_2$	2×10^{-7}
Silver hydroxide	$Ag\,OH$	1.52×10^{-8}
Silver iodate	$Ag\,IO_3$	1.0×10^{-8}
Silver iodide	$Ag\,I$	1.5×10^{-16}
Silver sulphide	$Ag_2\,S$	1.6×10^{-49}
Silver thiocyanate	$Ag\,SCN$	1.16×10^{-12}
Strontium carbonate	$Sr\,CO_2$	1.6×10^{-9}
Strontium fluoride	$Sr\,F_2$	2.8×10^{-9}
Strontium oxalate	$Sr\,C_2O_4.H_2O$	5.6×10^{-8}
Strontium sulphate	$Sr\,SO_4$	3.81×10^{-7}
Zinc hydroxide	$Zn\,(OH)_2$	1.8×10^{-14}
Zinc sulphide	$Zn\,S$	1.1×10^{-21}

جدول (11) ثابت التأين لبعض الأحماض والقواعد الضعيفة

Acid Base	Formula	Constant
Acetic	$HC_2H_3O_2$	1.75×10^{-5}
Benzoic	$HC_7H_5O_2$	6.3×10^{-5}
Boric	H_3BO_5	6.4×10^{-10} (K_1)
Carbonic	H_2CO_3	$3.8 \times 10^{-7}(K_1)$
Carbonic	H_2CO_3	$4.4 \times 10^{-11}(K_2)$
Formic	$HCHO_2$	1.77×10^{-4}
Hydrocyanic	HCN	7.2×10^{-10}
Hydrogen sulphide	H_2S	$9.1 \times 10^{-8}(K_1)$
Hydrogen sulphide	H_2S	$1.2 \times 10^{-15}(K_2)$
Hypochlorus	HClO	3.7×10^{-8}
Iodic	HIO_3	2.0×10^{-1}
Nitrous	HNO_2	4×10^{-4}
Oxalic	$H_2C_2O_4$	6.5×10^{-2} (K_1)
Oxalic	$H_2C_2O_4$	$6.1 \times 10^{-5}(K_2)$
Phosphoric	H_3PO_4	$1.1 \times 10^{-2}(K_1)$
Phosphoric	H_3PO_4	$7.5 \times 10^{-8}(K_2)$
Phosphoric	H_3PO_4	4.8×10^{-13} (K_5)
Sulphuric	H_2SO_4	$2 \times 10^{-2}(K_2)$
Sulphurous	H_2SO_4	$2.0 \times 10^{-2}(K_1)$
Sulphurous	H_2SO_4	5.0×10^{-6} (K_2)
Ammonium hydroxide	NH_2OH	1.8×10^{-5}
Aniline	$C_5H_5NH_2$	4.6×10^{-10}
Ethylamine	$C_5H_5NH_2$	5.6×10^{-4}
Methylamine	CH_3NH_2	5×10^{-4}
Urea	$CO(NH_2)_2$	1.5×10^{-14}

مسائل محلولة

على باب التركيب الالكتروني للذرة

١ – احسب كمية الطاقة (ΔE) عند إعادة الكترون من مستوى طاقة أعلى إلى مستوى طاقة أقل .

الحل

$$\Delta E = E_{(H)} - E_{(L)}$$

وإذا علمت بأن كمية الطاقة المشعة عند الانتقال هي ١٠,٢ الكترون فولت وعليه فإن

$$\Delta E = 10.2 - e.v.$$

وإذا كانت (1 e.v.) يساوي ١,٦ × ١٠^-١٩ جول وهذا المقدار يساوي (F/N) (Electronic charge) حيث F – فاراداي ، (N) عدد افوجادرو . إحسب الطول الموجي عندما تعود الذرة من الحالة النشطة إلى الحالة الأدنى .

$$\Delta E = h\frac{C}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{h\ C}{\Delta E} = \frac{h \times C}{\Delta E \times elecronic charge}$$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{8} \times 1 \times 10^{9}}{10.2 \times 1.6 \times 10^{-19}}$$

$$= 1218014706 \quad \text{giga meter}$$

$$\lambda = 121.8014706 \text{ n m.}$$

٢ – إذا كانت ذرة الهيدروجين فى الحالة النشطة الطول الموجى لها ٦٣٦,٣ نانوميتر فما هو التسلسل فى خطوط الطيف .

الحل

باستخدام المعادلة

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

حيث ($\bar{v}$) العدد الموجي ، (R) – ثابت ريدبرج . والمعلوم أن n_1 = سلسلة ليمان، n_2 = سلسلة بالمر ، n_3 – باشن . ولكن أن نأخذ فى الاعتبار التسلسل للرقم (n_2) وهو n_1+1 وهو الذي يبدأ منه إذا من العلاقة :

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{(n_1^2)} - \frac{1}{(n_1+1)^2}\right)$$

وبالتعويض

$$\frac{1}{656.0\times10^{-9}} = 1.09678 \times 10^7\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{(1+1)^2}\right)$$

$$1523693 \quad \neq 8225850$$

وهذه القيمة ليست مساوية للأخرى من الطرف الأيمن والأيسر لذا يجب إتخاذ قيم أخرى (n) وعند أخذ (n = 2) . وبالتعويض

$$1523693 \quad = 1.09678 \times 10^7 \left(\frac{1}{(2)^2} - \frac{1}{(2+1)^2}\right)$$

$$1523693 \quad = 1523305.556$$

والي حدما فإنه يوجد تقريبا تساوي بين طرفي المعادلة . لذا يجب أن ننوه ان سلسلة بالمر هي المطلوبة .

٣ – احسب الطاقة الحركية لإلكترونات منطلقة من سطح معدن اذا علم بأن الطاقة الضوئية الطول الموجي لها ٢٤٠ نانوميتر . بفرض أن الطاقة الضوئية لهذا المعدن له طول موجي ٣٥٠ نانوميتر .

الحل

من قانون الطاقة الحركية ($\frac{1}{2}mv^2$)

ومن القانون الكلي وهو ما يعبر عنه

$$\nu = \frac{C}{\lambda} \quad \text{حيث} \quad E = h\,\nu = \frac{1}{2}mv^2 + w_o$$

حيث $h\nu$ تعبر عن طاقة الفوتون ، الطاقة الازاحية (w_o) إذا وأن l – الطول الموجي ، c = سرعة الضوء

$$E_{350} = \frac{6.6 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{3500 \times 10^{-8}\,cm} = 5.657 \times 10^{-12}\ erg/quanta$$

$$E_{240} = \frac{6.6 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{2400 \times 10^{-8}\,cm} = 8.25 \times 10^{-12}\ erg/quanta$$

إذا الفرق فى الطاقة الحركية للإلكترونات المنطلقة من سطح المعدن عند الطول الموجي ٢٤٠ نانوميتر وهو

$$K.E = (8.25 - 5.657) \times 10^{-12} = 2.593 \times 10^{-12}\ erg/quanta$$

أمثلة محلولة

على باب الغازات

١ – احسب وزن الأيدروجين اللازم لملء أنبوبة ذات سعة مقدارها ١٠ لترات عند درجة حرارة قدرها ١٠°م درجة مئوية ، وضغط جو مقداره ٧٥٠ ضغط جو .

الحل

باستخدام القانون العام للغازات

$$PV = nRT$$

حيث

$$n = \frac{RV}{RT}$$

وبالتعويض نحصل على

$$n = \frac{750}{760} \times \frac{10}{0.082 \times 283.15} = 0.425 \text{ mole}$$

وحيث من المعلوم أن المول من الأيدروجين يزن ٢ جرام ، وبالتالي فإن الوزن اللازم للأنبوبة هو .

$$2 \times 0.425 = 0.85 \text{ gm.}$$

٢ – أنبوبة ذات مكبس بها كمية من الهواء مقدراها بالحجم ١٠ لتر عند ٢٥°م وكانت مثبتة عند ضغط جو تقريبا ٧٤٠ مم زئبق . حرك المكبس الى قيمة مقدراها ٥ ضغط جو ، أدى ذلك الى ارتفاع درجة الهواء الموجود بالمكبس الى ٤٠°م درجة حرارة ، فما هو حجم الهواء النهائي .

الحل

$P_1 = 74$ cm , $P_2 = 2 \times 76$ cm

$T_1 = 25°C$, $T_2 = 40°C$

$V_1 = 10$ litres , $V_2 = ?$

من قانون بويل (علاقة بويل)

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

وبالتعويض فى المعادلة

$$V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{P_2 T_1} = \frac{74 \times 10 \times (40 + 273)}{5 \times 76 \times (25 + 273)} = 2.045$$

٣ – خليط من غاز مكون من هيدروجين ، اكسوجين ، نتروجين فى إناء سعته ٥ لتر عند درجة حرارة ٢٧°م وكانت نسبة الخليط هي ١ : ١,٥ : ٢ جرام على التوالي فما هو الضغط الحادث فى الاناء ..

الحل

بحساب عدد المولات لكل غاز على حدة نحصل على

$$\text{No. of } H_2 \text{ mole} = \frac{1}{2} = 0.5 \text{ mole}$$

$$\text{No. of } O_2 \text{ mole} = \frac{1.5}{32} = 0.0468 \text{ mole}$$

$$\text{No. of } N_2 \text{ mole} = \frac{2}{28} = 0.0714 \text{ mole}$$

∴ الضغط الكلي هو

$$p = \frac{n \times R \times T}{V} = \frac{0.618 \times 0.082 \times 300}{5} =$$

$$= 3.041 \text{ atm.}$$

وبالتعويض فى المعادلة

$$V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{P_2 T_1} = \frac{74 \times 10 \times (40 + 273)}{5 \times 76 \times (25 + 273)} = 2.045$$

٤ – تحتوي انبوبة سعتها ١٠ لتر على ١٥ جرام من الهيليوم . أضيفت كمية غير معلومة من غاز الأيدروجين ، إذا علم أن كثافته هي ٠,٠٠٢ جرام/ مل عند درجة الصفر المطلق . أولا : أحسب الوزن الجزيئي ، ثانيا : ماهي عدد جرامات الأيدروجين المضافة الى الأنبوبة ، ثالثا : الضغط الكلي الحادث .

الحل

إذا علم أن كثافة الغاز هي ٠,٠٠٢ جرام/مل فإنها تساوي ٢ جرام/ لتر . وبالتالي فإن الحجم الكلي الموجود بالأنبوبة هو ٢ + ٤ = ٦ جرام . وعليه فإن معدل الوزن الجزيئي

$$= \frac{\text{عدد الجرامات الكلية}}{\text{عدد المولات}} = \frac{٦}{٢} = ٣$$

= ٣ جرام / مول

ولحساب الضغط من القانون $PV = nRT$

فإن $P = \frac{2 \times 0.082 \times 373}{10}$

$= 4.474$

٥ – (B, A) غازان متساويان فى الحجم ودرجة الحرارة ، ولكن كثافة الغاز (A) ضعف الغاز (B) ، والوزن الجزيئي (B) ضعف الغاز (A) بفرض أن الغازين مثاليين .

الحل

باستخدام القانون

$$PV = nRT$$

$$P_1 = \frac{n}{V} RT = \frac{d_1}{M_1} RT$$

وبالنسبة للغاز الثاني

$$P_2 = \frac{d_2}{M_2} RT$$

وبالقسمة نحصل على

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{d_1/M_1}{d_2/M_2} = \frac{2/1}{1/2} = 4$$

٦ – انبوبة تحتوى على عدد (n) مول من غاز عند ضغط قدره واحد ضغط جو عند درجة حرارة غير معلومة وسعة هذه الانبوبة ٢ لتر ، وعند إضافة ٠,١ مول من غاز آخر برد الغاز حتى درجة حرارة ١٢°م . إحسب عدد المولات ، درجة الحرارة .

الحـــل

أولا : عدد المولات الكلية $(n + 0.1)$ وبذلك تصبح المعادلة هي

$$PV = nRT$$

$$PV = (n + 0.1) RT$$

$$1 \times 2 = (n + 0.1)\, 0.082 \times (273 + 15)$$

$$2 = 23.61\, n + 2.361$$

$$n = 0.01529$$

ثانيا :

$$T = \frac{PV}{nR}$$

$$T = \frac{1 \times 2}{0.01529 \times 0.082} = 1595.176^{\circ}K$$

٧ – قارورتان متساوتا فى الحجم متصلتان بواسطة أنبوبـة زجاجيـة يمكـن إهمالهـا عنـد درجة حرارة ٢٥°م . بها غاز الأيدروجين لكل قارورة على حدة ٠,٧ مول ولكن عند ضغط جو $\frac{1}{2}$. وضع أحدهما فى حمام زيت وكانت درجة حرارته ١٢٧°م . فما هو الضغط النهائي للجهاز ؟

الحـــل

من القانون العام للغازات $PV = nRT$

$$n = \frac{PV}{RT} = 0.7 = P \times 2V / R \times 298$$

$$0.7 = 0.5 \times 2V / R \times 298$$

$$V/R = 0.7 \times 298$$

وعند تسخين طرفي الجهاز

$$0.7 = \frac{PV}{R} \left(\frac{1}{298} + \frac{1}{400}\right)$$

وبالاستبدال بقيمة $(\frac{V}{R})$ لهذه المعادلة

$$0.7 = P \times 0.7 \times 298 \left(\frac{1}{298} + \frac{1}{400}\right)$$

$$0.7 = P\ 208.6\left(\frac{1}{298} + \frac{1}{400}\right)$$

$$0.7 = P\ 1.2215$$

$$P = 0.593$$

وعند حساب عدد المولات (n_1) وبأخذ قيمة (V/R) السابقة يمكن إيجاد قيمة (n_1) .

$$n_1 = 0.539\ V / 298\ R$$

٨ - ١٠ مول من غاز تشغل حجم قدره ١٧٥٦ سم^3 عند درجة حرارة صفر م° وضغط جو ١٠,١٣ ك نيوتن م$^{-2}$. اولا : إحسب قيمة الضغط بدلالة معادلة الغاز المثالي ، ثانيا : بدلالة معادلة فان درفال إذا علم أن قيمة الثابت (a) = ٢٢٨ م^4 × ١٠$^{-3}$ نيوتن مول$^{-2}$ ، (b) = ٤٢,٨ × ١٠^6 م^3 مول$^{-1}$.

الحل

من القانون

$$PV = n\,R\,T$$

$$P \times 1756 = 10 \times 8.314 \times 273$$

$$P = 12.9255\ KNm^{-2}$$

وباستخدام معادلة فاندرفال

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - n\,b) = n\,R\,T$$

$$\left(P + \frac{10^2 \times 228 \times 10^{-3}}{(1.756)^2}\right)(1756 - 10 \times 42.8 \times 10^6)$$

$$= 10 \times 8.314 \times 273$$

$$= 9.71\ KNm^{-2}$$

٩ - واحد مول من غاز يحتوى على حجم قدره ١ لتر عند درجة حرارة ٢٥ م° . إحسب قيمة الضغط الواقع من معادلة الغاز الميثالي ومن معادلة فان درفال . علما بأن :

a = ٤,١٧ لتر٢ جو مول$^{-2}$ ، b = ٣,٧١ × ١٠$^{-2}$ لتر مول $^{-1}$

الحل

من معادلة الغاز الميثالي

$$PV = n\,R\,T$$

$$P = \frac{1\times 0.082\times 298}{1} = 24.46 \text{ at}$$

ومن معادلة فاندرفال

$$(P + \frac{n^2a}{V^2})(V - n\,b) = n\,R\,T$$

$$(P + 4.17)(1 - 3.71 \times 10^{-2}) = 1 \times 0.0821 \times 298$$

$$P = 21.24 \text{ atm.}$$

١٠ – إناء مساحة سطحه ٥٠٠ سم٢ يحتوى على غاز نتروجين عند درجة حرارة ٢٥ م° . وضغط جو واحد جو ، احسب عدد التصادمات لكل ثانية .

الحل

باستخدام القانون $PV = n\,R\,T$ لإيجاد عدد الجزيئات لكل متر وعلى محور واحد فقط .

$$N = \frac{1.01325\times 10^5 \times 10^6 \times 6.0225\times 10^{23}}{8.314\times 273}$$

$$= 2.6885 \times 10^{19} \text{ m}^3$$

إذا باستخدام العلاقة

$$Z = \frac{1}{2}n\sqrt{\frac{PV}{\pi M}}$$

$$Z = \frac{1}{2}(2.6885 \times 10^{19})\sqrt{\frac{2\times 8.314\times 298}{3.14\times 28/1000}}$$

$$Z = 1.3442 \times 10^{19})\sqrt{\frac{2\times 8.314\times 298\times 1000}{3.14\times 28}}$$

$$= 5.654 \times 10^{21}$$

ونلاحظ أن حاصل ضرب $(\frac{1}{2})$ أى عدد الصدمات لا بد من وجود جزيئية لإيجاد عملية الاصطدام . أو ليس كل الجزيئات عند أي لحظة تحدث عملية الصدمات بالسطح . ويكون عدد الصدمات لكل ثانية .

$$\frac{1}{2} \times 5.654 \times 10^{+21} = 2.827 \times 10^{+21}$$

١١ – إحسب درجة الحرارة لغاز النتروجين عندما يكون الجذر التربيعي لمتوسط السـرعة مساويا لجزئ غاز الهيليوم عند درجة حرارة ٢٧ م°.

الحلـــــ

$$M = 4 \times 10^{-3}\ kg$$

$$C_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 300}{4 \times 10^{-3}}} = 1.367.4\ ms^{-1}$$

$$1367.4 = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times T}{28 \times 10^{-3}}}$$

$$T = 2100\ K$$

١٢ – احسب عدد الاصطدامات التي يمكن حدوثها في واحد ثانية لغاز الاكسوجين فـي حجم قدره ١ سم٣ عنـد درجـة حـرارة ٢٥ م°. وضغـط جـو قـدره ١٠١,٣ × ١٠٢ نيوتين متر٢ . علما بأن نصف القطر ١.١٤ × ١٠-٨ سم

الحلـــــ

أولا : لا بد من ايجاد عدد الجزيئات لكل سم٣ من المعادلة

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1.013 \times 10^{5} \times 10^{-6} \times 6.02 \times 10^{23}}{8.314 \times 298}$$

$$n = 2.46 \times 10^{19}$$

$$C = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 298}{3.14 \times 32 \times 10^{-3}}}$$

$$= 4.44 \times 10^{2}\ ms^{-1} = 4.44 \times 10^{4}\ cms^{-1}$$

$$\text{and} \quad \sigma = 1.81 \times 10^{-8}\ cm$$

$$\therefore Z = \frac{1}{\sqrt{2}} \times 3.14\ (1.81 \times 10^{-8})(249 \times 10^{19}) \times 4.44 \times 10^{4}$$

$$= 1.96 \times 10^{28}\ \text{collision}\ s^{-1}\ m^{-3}$$

١٣ – إذا علم أن لزوجة غاز الأيدروجين عند درجة الصفـر المئـوي هـي ٨,٤١ ×١٠-٦ ك جرام/متر / ثانية. احسب متوسط المسافة الحرة لهذا الغاز عند هذه الدرجـة عنـد ضغط جو مقداره ١٢١,٣ × ١٠ ٢ نيوتن م متر٢ جو .

الحل

نوجد متوسط المسافة الحرة من العلاقة $\lambda = \frac{3\eta}{\bar{C} d}$

وكثافة الغاز هي :

$$\eta = 8.41 \times 10^{-6} \text{ Kgm}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$C = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 273}{3.14 \times 2 \times 10^{-3}}} = 1.70 \times 10^{3} \text{ m s}^{-1}$$

$$d = \frac{2 \times 10^{-3}}{0.0224} = \frac{M}{V} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{الحجم}} = 8.9 \times 10^{-2} \text{ kgm}^{-3}$$

وبالتعويض في المعادلة

$$\lambda = \frac{3 \times 8.41 \times 10^{-6}}{1.7 \times 10^{3} \times 8.9 \times 10^{-2}} = 1.6675 \times 10^{-7}$$

مسائل محلولة

على الاتزان الكيميائي

المعادلات التي يمكن إستخدامها فى هذا الجزء من الإتزان الكيميائي هي :

١ - معادلة كلا بيرون

$$\frac{dP}{dT} = dS / dV = dH / TdV$$

٢ - معادلة كلا بيرون - كلوزيز

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_2}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

٣ - قانون تروتن

$$\frac{\Delta H_2}{R} = 78.78 \text{ k j mole}^{-1}$$

حيث أن T_b - درجة الغليان الإعتيادية :

علاقات اخري ثيرمودبناميكية وهي :

$$\Delta H^o = \Delta G^o + T\Delta S^o \quad , \quad \Delta G^o = - RT \ln K_P$$

معادلة فانت هوف

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta H^o}{2.303 R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

كما أن علاقة ثابت الاتزان فى المحاليل ، وثابت الاتزان فى الغازات وهي :

$$K_P = K_C [RT]^{\Delta n}$$

حيث أن (Δn) الفرق بين عدد المولات فى النواتج وعدد المولات فى المواد المتفاعلة

١ - إحسب درجة الحرارة التي ينصهر عندها عنصر الرصاص تحت ضغط مقداره ١٦ نيوتن/م٢ إذا علم بأن عنصر الرصاص ينصهر عند ضغط ١٠° نيوتن/م٢ عند درجة حرارة ٣٢٥°م . والحجم المولاري للرصاص ومصهوره عند نفس الدرجة هو ١,٨٨ ×

١٠$^{-٥}$ م^{٣} مول$^{-١}$ ، ١٫٩٤٤ × ١٠$^{-٥}$ م^{٣} مول$^{-١}$. علما بأن حرارة الإنصهار هي ٢٢٫٣٨ مول$^{-١}$.

الحل

من معادلة كلابيرون

$$dP / dT = \Delta H / TdV$$

$$dT / dP = TdV / \Delta H$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{598(1.944 - 1.88) \times 10^{-5}}{22.38} = 1.71 \times 10^{-5}$$

هذه النتيجة مؤداها أن درجة الانصهار تزداد بمعدل مع الضغط بمقدرا هذه القيمة المعطاه . وإذا أردنا معرفة الحرارة أو درجة الحرارة ، فلا بد من معرفة التغير فى الضغط وهذه

$$10^{6} - 10^{5} = 9000000 \text{ N/m}^{2}$$

وبالتعويض عن قيمة التغير فى الضغط يمكننا حساب التغير فى الحرارة

$$\frac{dT}{9000000} = 1.71 \times 10^{-5}$$

$$dT = 153.9 \text{ °K.}$$

وتكون درجة الحرارة هي :

$$598 + 153.9 = 751.9 \text{°K}$$

٢ – التغير فى الطاقة الحرة القياسية للتفاعل :–

$$CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow COCl_{2(g)}$$

هي ٢٠٣٫٨٩٩ ك جول عند درجة الحرارة ٢٩٨ فهرنهيت . احسب قيمة ثابت الاتزان لهذا التفاعل عند هذه الدرجة .

الحل

بالتعويض في المعادلة

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$-203.8999 = -8.314 \times 298 \times 2.303 \log K$$

$$\log K = \frac{(203.8999) \times 1000}{2.303 \times 8.314 \times 298}$$

$$\log K = 0.035735 \times 10^3$$

$$\log K = 5.4355 \times 10^{35}$$

٣ – درجة غليان سائل هي ١١٤°م . إحسب حرارة تبخر هذا السائل . ثم احسب درجة الغليان عند قمة جبل ، إذا علم أن الضغط عند هذه القمة ٠,٩٧٤ ضغط جو .

$$CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow COCl_{2(g)}$$

الحل

باستخدام قاعدة تروتين للتبخير

$$\frac{\Delta H_v}{T_b} = 87.78 \text{ k j mole}^{-1}$$

$$\Delta H_v = 387 \times 87.78 = 33.9708 \text{ k j.}$$

وباستخدام معادلة كلابيرون – كلاوتزيز

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{-\Delta H_2}{2.303 R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{387} \right]$$

$$\log \frac{1}{0.974} = \frac{-33.9708}{2.303 \times 8.314} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{387} \right]$$

$$\log 1.02669 = \frac{-33.9708}{2.303 \times 8.314} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{387} \right]$$

$$\log 1.02669 = \frac{-33.9708}{2.303 \times 8.314} \left[\frac{387 - T_2}{T_2 \times 387} \right]$$

$$T_2 = 113.02 + 258 = 371.02\ ^{o}K.$$

ملاحظة (T_b) – درجة حرارة الغليان الاعتبارية ، درجة الغليان للسائل تساوي ثلثي الدرجة الحرجة .

٤ – إحسب درجة حرارة الانصهار عند درجة صفر مئوي . إذا علم أن كثافة الماء ١٠^٣ ك جرام/م^٣ . وللجليد ٩١٦,٦ ك جرام/م^٣ ، ودرجة إنصهار الجليد ٧,٥ فهرنهيت عند ضغط ١٠^٨ نيوتن / م^٢ .

الحل

الكتلة = الحجم × الكثافة ∴ ولإيجاد الحجم المولاري

$$V_L = \frac{1}{10^3} = 10^{-3}\ m^3\ k\ g^{-1}$$

$$V_S = \frac{1}{916.6} = 1.091 \times 10^{-3}\ m^3\ k\ g^{-1}$$

ولإيجاد معدل $\frac{dT}{dP}$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{7.5}{10^8} = 7.5 \times 10^{-8}\ kN^{-3}\ m^{+2}$$

وباستخدام المعادلة لإيجاد ΔH

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

$$\frac{1}{7.5\times10^{-8}} = \frac{\Delta H}{213(10^{-3} - 1.091)\times10^{-3}}$$

$$133.333 \times 10^5 = \frac{\Delta H}{273(10^{-3} - 1.091\times10^{-3})}$$

$$\therefore\ \Delta H = -33.1239 \times 10^4\ k\,j^{-1}/g$$

٥ – أوجد درجة التبخير لسائل عند درجتى حرارة مختلفتين وهما ٢٧٣°م و ٢٩٨°م . إذا علم بأن الضغط البخاري عند هاتين الدرجتين هما ٢,١٣٣٣ × ١٠^٤ ، ٤,٨٨ × ١٠^٤ على التوالي .

الحل

باستخدام معادلة كلاوزيز – كلابيرون

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = \frac{-\Delta H_v}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

$$\ln \frac{4.88}{2.133} = \frac{-\Delta H_v}{8.314}\left[\frac{1}{298}-\frac{1}{273}\right]$$

$$\ln 2.2878 = \frac{-\Delta H_v}{8.314}\left[\frac{273-298}{298\times 273}\right]$$

$$9.8538 = \frac{-\Delta H_v}{8.314}\,[3.070\times 10^{-4}]$$

$$\Delta H_v = 268.655 \text{ k j mole}^{-1}$$

٦ – إذا علم أن الضغط البخاري لسائل ما يعبر عنه بالمعادلة الآتية : .

$$\log P = -\frac{4827}{T} - 7.0 \log T + 32.273 \text{ N/m}^2.$$

أوجد : ١ – درجة غليان السائل الاعتيادية . ٢ – قيمة الضغط فى التغير الحراري للتبخير عند درجة ٢٢٧° م ، ٣ – الضغط البخاري عند ٢٢٧°م ، ٤ – الفرق فى الطاقة الحرة ، ٥ – التغير فى الانتروبي عند درجة حرارة ٢٠٠° م.

الحل

بالتعويض فى المعادلة السابقة لإيجاد درجة الحرارة المطلقة عند الغليان

$$\log 101325 = -\frac{4827}{T} - 7.0 \log T + 32.273.$$

$$\therefore T = 370.7\ ^{\circ}K$$

لإيجاد قيمة التغير فى المحتوي الحراري فإنه يلزم إيجاد P – الضغط البخاري

$$\log P = -\frac{4827}{500} - 7.0 \log 500 + 32.273.$$

$$\log P = -9.794 - 18.892 + 32.273.$$

$$\log P = 3.586 \text{ N/m}^2.$$

وبالتعويض لإيجاد قيمة ΔH باستخدام المعادلة

$$\log \frac{3854.78}{101325} = \frac{-\Delta H}{2.303\times 8.314}\left[\frac{1}{500}-\frac{1}{370.7}\right]$$

$$\Delta H = 64.87 \text{ k j mole}^{-1}$$

$$\Delta G^o = - RT \ln K_P$$

$$\Delta G^o = - 2.303 \times 8.314 \times 500 \times (\log P_2 / P_1)$$

$$\Delta G^o = - 2.303 \times 8.314 \times 500 \log 3.586 - \log 5.0057$$

$$\Delta G^o = - 2.303 \times 8.314 \times 500 \times - \log 1.4197$$

$$\Delta G^o = 9573.571 \times 1.41197 = 13.5910 \text{ k j mole}^{-1}$$

ملاحظة قيمة الضغط البخاري عند درجة الغليان الاعتبارية هي ١٠١٣٢٥ نيوتن/م٢.

$$\therefore 5.0057 = \log 101325$$

وبالنسبة ΔS . تستخدم المعادلة الآتية

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\therefore \Delta S = 64.87 - 13.6 / 200 = 256.35 \text{ k j mole}^{-1}$$

٧ – أوجد ثابت الاتزان (K_P) لتحضير غاز أكسيد النتروجين عند درجة حرارة ٢٠°م .

$$\tfrac{1}{2} N_{2(g)} + \tfrac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow NO_{(g)}$$

إذا علم أن التغير فى الانثالبي ΔH هي ٨٩,٩٦ ك جول مول$^{-1}$ ، وكما أن قيم التغير فى الانتروبي ΔS^o لكل من مفردات المعادلة السابقة : أكسيد النتروجين ، النتروجين ، والاكسوجين هي ٢١٠,٧ ، ١٩٢,٣ ، ٢٠٥,١ ك جول مول$^{-1}$ على التوالي عند ٢٥°م .

الحل

لإيجاد قيمة التغير فى الانتروبي للتفاعل الكلي

$$\Delta S^o = \sum \Delta S^o_{product} - \sum \Delta S^o_{reac\tan t}$$

$$\Delta S^o = 210.7 - \tfrac{1}{2} \times 192.3 - \tfrac{1}{2} \times 205.1$$

$$= 12.0 \text{ k j mole}^{-1}$$

لإيجاد قيمة ΔG^o . التغير فى الطاقة الحرة

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

$$\Delta G^o = 89.96 \times 10^3 - 298 \times 12$$
$$\Delta G^o = 86.38 \text{ k j mole}^{-1}$$

وعليه فإنه يمكننا إيجاد قيمة (K_P) الثابت للتفاعل السـابق كما يلـي باسـتخدام هذه المعادلة :

$$\Delta G^o = -RT \ln K_P$$
$$\log K_P = \frac{-\Delta G^o}{2.2303 \times 8.314 \times 298}$$
$$\log K_P = \frac{-86.38 \times 10^3}{2.2303 \times 8.314 \times 298} = -15.13885$$
$$\log K_P = 7.263 \times 10^{-16}$$

٨ – أوجد قيمة ΔG^o لكل من :

١- $H_2O_{(L)}$, 100^oC = H_2O (gas, 100^oC)

٢- $H_2O_{(L)}$, 37^oC = H_2O (gas, 37^oC)

اذا علم بأن الضغط البخاري للماء عند درجة حرارة ٣٧°م هي ٤٧ مم زئبق

الحل

من المعلوم أن بخار الماء والماء فى حالة توازن عند درجة الغليـان وعنـد $\Delta G = 0$ فإن $\Delta G^o = 0$ القياسية . وبالنسبة فى الحالة رقم (٢) فإن ΔG هي :

$$\Delta G^o = RT \ln P_2 / P_1$$
$$\Delta G^o = -2.303 \times 8.314 \times (273 + 37) \times \log \frac{760}{47}$$
$$\Delta G^o = -2.303 \times 8.314 \times 310 \times \log 16.170$$
$$\Delta G^o = 7.1731 \text{ k j mole}^{-1}$$

٩ – أوجد للتفاعل التالي :

$$CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \longrightarrow CH_3OH_{(g)}$$

قيمة ثابت الاتزان (K_P) إذا علم بأن التغير فى الطاقة الحـرة القياسـية ΔG^o لهـذا التفاعل :

$$CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \longrightarrow CH_3OH_{(\ell)}$$

هي – ٢٩,١ ك جول مول$^{-1}$ علما بأن الضغط البخاري للكحول هو ١٦٢٠٠ نيوتن/م٢ عند الدرجة ٢٥°م .

الحل

الضغط البخاري القياسي هو واحد ضغط جو وبالتالي ΔG^o للتفاعل كما يلي

$$CO_{3(g)}OH_{(\ell)} \longrightarrow CH_3OH_{(g)}$$

إذا

$$\Delta G^o = R\,T \ln K_p$$

$$= -2.303 \times 8.314 \times 298 \log \frac{16200}{101325}$$

$$= +4542.18 \ \ k\,j\ mole^{-1}$$

وبإعادة كتابة المعادلة

$$CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \longrightarrow CH_3OH_{(\ell)} \qquad \Delta G^o = -29100\,j\ mole^{-1}$$

$$CO_{3(g)}OH_{(\ell)} \longrightarrow CH_3OH_{(g)} \qquad \Delta G^o = -4542.18\,j\ mole^{-1}$$

وبالجمع لكل منهما نحصل على أو بالطرح

$$CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \longrightarrow CH_3OH_{(g)}$$

$$\Delta G^o = -29100 + (-4543.03) = -24556.97\,j\ mole^{-1}$$

وعليه فإن قيمة (K_P)

$$-24556.97 = -2.303 \times 8.314 \times 298 \log K_P$$

$$\log K_P = \frac{-24556.97}{-2.2303 \times 8.314 \times 298} = -4.3038$$

$$\log K_P = 2.0128 \times 10^{-4}$$

١٠ – الحسابات الاتية لتفاعل ما :

درجة الحرارة المئوية	900	1000	1100	1200	1300
K_P– $^{1/2}$(نيوتن/م٢)	0.0888	0.0482	0.0255	0.0138	0.087

تعرف بقيم ثابت الاتزان K_P عند درجات حرارة مختلفة . احسب قيمة ΔH . معدل التغير في المحتوي الحراري .

الحل

باخذ معادل أرهينوس وبرسم العلاقة ($\log K_P$) مقابل ($^1/_T$) نحصل على خط مستقيم ميله يساوي ($\frac{\Delta H}{2.303R}$) ومنه يمكننا إيجاد قيمة ΔH .

$$\Delta H = -88.6 \text{ kj}$$

١١- إذا كانت درجة التفكك لغاز ثاني اكسيد الكربون عند ضغط ١ جو هي ٢ × ١٠^-٧^ عند درجة الحرارة ٧٢٧° م، وعند درجة حرارة ١١٢٧°م كانت درجة التفكك ١,٢٧ × ١٠^-٤^ . أوجد مقدار ΔS^o عند درجة حرارة ٧٢٧°م .

الحل

بفرض قيم التركيز للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة كانت كالتالي عند الحرارتين :

$$2\,CO_2 \longrightarrow 2\,CO + O_2$$

1	2×10^{-7}	1.0×10^{-7}

عند ٧٢٧° م وكانت :

1	1.27×10^{-4}	0.635×10^{-4}

عند ١١٢٧° م:

إذا (K_P) عند ٧٢٧° م هي :

$$K_P = \frac{(2\times10^{-7})^2(1\times10^{-7})}{(1)^2} = 4 \times 10^{-21} \text{ atm}$$

عند ١١٢٧° م

$$K_P = \frac{(1.27\times10^{-4})^2(0.635\times10^{-4})}{(1)^2} = 1.024 \times 10^{-21} \text{ atm}$$

ولإيجاد قيمة (ΔG^o)

$$(1000\,K^o)\ \Delta G^o = -2.303 \times R \times T \log K_P$$

$$= -2.303 \times 8.314 \times 1000 \log 4.0 \times 10^{-21}$$

$$= 390.491 \text{ kj. mol}^{-1}$$

$$(1400 K^\circ)\ \Delta G^\circ = -2.303 \times 8.314 \times 1400 \log 1.024 \times 10^{-12}$$

$$= 321.33798 \text{ kj. mol}^{-1}$$

ولحساب ΔS° يجب اتخاذ القانون التالي :

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ - T\Delta S$$

وبمعلومية ΔH° من العلاقة الاتية

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{2.303R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

وبالتعويض

$$\log \frac{1.24\times10^{-12}}{4.0\times10^{-21}} = \frac{\Delta H^\circ}{2.303\times8.314}\left(\frac{1000-1400}{1400\times1000}\right)$$

$$\log\ 31.0 \times 10^7 = \frac{\Delta H^\circ}{2.303\times8.314}(0.0002857)$$

$$\Delta H^\circ = 568.9744 \text{ kj / mole}$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}$$

$$\Delta S^\circ = \frac{568.9744 - 390.491}{1000} = 0.178.4 \text{ kj. mole}^{-1}$$

١٢- أوجد مقدار (K_P) ثابت الاتـزان بعـد إضافـة كلوريـد النيـتروز NOCl الى التفـاعل المتزن $2NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2\,NOCl$ وكانت حرارة التفاعل ٢٠٠° م، علما بأن الضغط الكلي يبلغ واحد ضغط جو . علما بأن الضغط الجزئي لمركـب NOCl كـانت ٠,٦٤ جو .

٢ - اوجد قيمة ΔH° عندما تزداد قيمة (K_P) بمقدار ١,٥٪ مع كل درجة حرارة .

٣ - ثم أوجد قيمة ΔS° عندما تكون (K_P) مساوية . عند درجة حرارة ٢٠٠°م

الحلـــــ

لحساب الضغط الجزئي لجميع الغازات النواتج تساوي :

$$1 - 0.64 = 0.36 \text{ atm}$$

وحيث أن $P_{NO} = 2PCl_2$

إذا $P_{NO} = 0.12 \text{ atm K } P_{Cl_2} = 0.12 \text{ atm}$ وبالتالي

وإذا علم ان K_P تزداد بمقدار كل درجة حرارة

$$\frac{d\ln k}{dt} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

$$0.015 = \frac{\Delta H^\circ}{8.314\times(473)^2}$$

$$\therefore\ \Delta H^\circ = 27.9\ kj$$

وبالنسبة لإيجاد قيمة ΔG°

$$\Delta G^\circ = 8.319 \times 2.303 \times \log 0.1$$

$$= 9.057\ kj$$

وبالنسبة لإيجاد قيمة ΔS°

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{27.90 - 9.057}{473} = 39.83 kj.mole^{-1}$$

١٣ – ماهو مقدار قيمة التغير فى المحتوي الحراري لتفاعل يـزداد بمقـدرا الضعـف مـن ٢٧°م . الى ٣٢٠°م .

الحلـــــ

من معلومية ضعف قيمة الثابت من ارتفاع درجة الحرارة . ومن القانون

$$\log\frac{k_2}{k_1} = \frac{-\Delta H}{2.303\times 8.314}\left[\frac{1}{308}-\frac{1}{298}\right]$$

$$\log 2.0 = \frac{-\Delta H}{2.303\times 8.314}\times - [0.0001089]$$

$$\Delta H = 52.928\ kj\ mole^{-1}$$

مسائل محلولة

على المحاليل

١ – عند درجة ٥٠°م كان الضغط البخارى للماء ٩٢,٥ مم زئبق . وعند إضافة كمية من سكر أصبح الضغط الكلى ٨٨,٣ مم زئبق . وكانت نسبة الكسر المولى ٩٦٪ . احسب معامل النشاطية للماء .

الحل

من قانون راؤولت عن للمحاليل غير المثالية

$$a = P/p' = \frac{88.3}{92.5} = 0.95459$$

وعلية فإن الكسر المولى

$$f = 0.95459 / 0.96 = 0.99479$$

٢ – احسب الضغط البخاري لمخلوط من ٢٥ جرام خلات الايثايل و ٥٠ جرام لبروبيلات الايثايل عند درجة حرارة ٢٠°م . إذا علم أن الضغط البخاري لهما فى الحالة النقية ٩,٧٠٦ ك نيوتن/م٢ ، ٣,٦٩٣ ك نيوتن/م٢ علـى التوالي عند نفس درجة الحرارة السابقة .

الحل

لإيجاد الكسر المولي لأحد المكونات ، وبتطبيق قانون راؤولت وهو

$$P_i = \chi_i P'_i$$

إذا علم أن

$$\chi_A + \chi_B = 1$$

$$\chi_A = \frac{W_A / M_A}{W_A / M_A + W_B / M_B} = \frac{25/88}{25/88 + 50/102}$$

$$= \frac{02840}{0.284 + 0.4901} = 0.3668$$

$$\therefore \chi_B = 1 - 0.3668 = 0.6332$$

∴ الضغط البخاري لكل منهما فى المخلوط

$P_A \quad = \chi_A P'_A = 0.3668 \times 9.706 = 3.560.\ KN/m^2$

$P_B \quad = \chi_B P'_B = 0.6332 \times 3.693 = 2.3376.\ KN/m^2$

$P_{Total} = 2.3376 + 3.560 = 5.8976\ KN/m^2$

٣ – إذا كان الضغط الكلي لمزيج من البنزين والطولوين ٢٨٠ مم زئبق وكانت النسبة للمركبتين ٢ مول : ٣ مول لكل منهما علي التوالي وعند تساوي كل منهما فى المزيج كان الضغط ٣٠٠ مم زئبق . إحسب الضغط البخاري لكل منهما .

الحل

إذا علم أن الكسر المولي للبنزين ٠,٤ والكسر المولي للطولوين ٠,٥ ومن قانون راؤولت نحصل على :

$$280 \quad = 0.4\,(P^\circ_B - P^\circ_A) + P^\circ_A$$
$$300 \quad = 0.5\,(P^\circ_B - P^\circ_A) + P^\circ_A$$

وبحل المعادلتين مع بعضهما على هذه الصورة

$$280 \quad = 0.4\,P^\circ_B - 0.4\,P^\circ_A + P^\circ_A$$
$$280 \quad = 0.4\,P^\circ_B - 0.6\,P^\circ_A$$
$$\frac{280 - 0.4P^\circ_B}{0.6} \quad = P^\circ_A \qquad \textbf{A}$$

وكذلك

$$300 \quad = 0.5\,P^\circ_B - 0.5\,P^\circ_A + P^\circ_A$$
$$300 \quad = 0.5\,P^\circ_B - 0.5\,P^\circ_A$$
$$\frac{300 - 0.5P^\circ_B}{0.5} \quad = P^\circ_A \qquad \textbf{B}$$

وبتساوي المعادلتين (B, A) نحصل على :

$$\frac{300 - 0.5P^\circ_B}{0.5} = \frac{280 - 0.4P^\circ_B}{0.6} \quad = P^\circ_A$$

$$\therefore \quad P^\circ_B \quad = 399.20\ mm\ Hg.$$

وبالتعويض عن قيمة P°_B فإن P°_A تكون

$$P^\circ_A \quad = 200.533\ mm\ Hg.$$

٤ – احسب الوزن الجزيئي لمادة عدد جراماتها ٢٥,٩٧ جرام مذابة فى ماء ٥٠٠ جـرام . من المعطيات الاتية : الضغط البخاري الكلي عند درجة حـرارة ٢٥°م ، ١٧,٤٢ مـم زئبق إذا علم أن الضغط البخاري للماء هو ١٧,٥١ مم زئبق .

الحلـــــ

من معادلة الضغط البخاري الإنخفاضي

$$\Delta P = p^{\circ} \frac{W_B \times M_A}{W_A \times M_B}$$

بفرض أن W_B/M_B مهملة من العلاقة

$$\Delta P = p^{\circ} \frac{W_B / M_B}{W_A / M_A + W_B / M_B}$$

وبالتعويض

$$17.5 - 17.42 = 17.51 \frac{25.97 \times 18}{500 \times M_B}$$

$$\therefore M_B = 204.63$$

٥ – إذا علم بأن درجة الانصهار لكل من حمض البنزويك والكحول الايثيلي هما ١٢٢ م° – ١١٤°م على الترتيب وحرارة التكوين (ΔH_f) هما ١٦,٧٣ و ٨,٣ ك جـول مـول$^{-1}$ على التوالي . احسب حاصل إذابة حمض البنزويك فى الكحول عنـد درجـة حـرارة ٢٧°م . بفرض ان المحلول المتكون ميثالي . ودرجة الحرارة الاذابية ١٢٧°م . .

الحلـــــ

(ΔH_f) – يعتبر التغير فى المحتوي الحراري للإنصهار

ومن العلاقة

$$\ln (\chi_S) = \frac{-\Delta H}{R} \left[\frac{-T_1 + T_2}{T_2 T_1} \right]$$ تمثل الاذابة

حيث ان كلا من T_2, T_1 تمثل درجة التجمد للحمض وقيمة الكسر المولي واحدة ، والدرجة التي عنها تحدث الاذابة . وبالتعويض .

$$\log (\chi_S) = \frac{-16730}{8.314 \times 2.303} \left[\frac{-300 + 400}{300 \times 400} \right]$$

$$= -0.728$$

$$\chi_S = 0.1870$$

٦ – أحسب الوزن الجزئي للكبريت إذا علم أنه عند إذابة ٠,٩٧٢٨ جـرام مـن الكـبريت فى ٥٤,٢٣٢ جرام من النفثالين وجدت درجة التجمد تقل بمقدار ٠,٤٨٦°م، علمـا بأن درجة التجمد للنفثالين هي ٨٠,٢٢° م، ودرجة الانصهار ١٤٩ جول/ جرام .

الحلــــ

من القانون

$$K_f = \frac{RT^2}{\Delta H_f}$$

بالتعويض

$$K_f = \frac{8.314 \times (80.22 + 273)^2}{149 \times 10^3}$$

$$K_f = 6.961$$

ومن العلاقة الآتية

$$\Delta T = K_f\, m_2$$

ومن العلاقة

(الانخفاض فى درجة التجمد) $\Delta T = K_f \times \frac{W_2}{W_1} \frac{1000}{M_2}$

حيث M_2, W_1, W_2 . وزن كل من الكـبريت والنفثـالين ، M_2 الـوزن الجزيئـي للكبريت إذا بالتعويض .

$$0.486 = 6.961 \times \frac{0.9728}{54.232} \times \frac{1000}{M_2}$$

$$\therefore M_2 \times 26.356 = 6780.416$$

$$M_2 = 257.2627$$

حيث M_2 تمثل الوزن الجزيئي للكبريت المجمع وعليه ٢٥٧,٢٦ ÷ ٣٢ = ٨,٠٣٩ أى أن الكبريت ثماني الشكل .

٧ – من المعلومات الاتية :

١ – قيمة الضغط البخاري للماء النقي ٢٣٣٨ نيوتن/م٢ .

٢ – الحجم المولاري ١٨,٠٣ سم٣ .

٣ – الضغط البخاري لمزيج من الماء والمانيتول ٢٣٣٤ نيوتن/م٢ .

أحسب الضغط الأسموزي للمادة المذابة عند ٢٠°م .

الحل

من العلاقة الآتية :

$$V \times \pi = 2.303\ RT \log P_1 / P_2$$

حيث القيم (V) – الحجم الجزيئي المولاري ، T – الدرجة المطلقة ، P_2, P_1 الضغط البخاري للمحلول والمذيب على الترتيب .

$$\pi \times 18.03 \times 10^{-3} = 2.303 \times 8.314 \times 293 \log \frac{2338}{2334}$$

$$\therefore \pi = 231.391\ KN/m^2.$$

٨ – من المعلومات الاتية :

١ – وزن المادة العضوية الجزيئي ١٩٧ ، ودرجة غليانها مع الكحول ٨٢°م ، ١٦١°م درجة انصهارها .

٢ – درجة الانصهار للكحول المذيب – ١١٧° م وغليانها ٨٠° م وثابت الغليان للكحول ١,٢٢

أحسب ما مقدار المادة العضوية فى الكحول ، وأيضا مقدار حرارة انصهار المادة العضوية .

الحل

بفرض توجد زيادة فى درجة الحرارة وهي ٨٢ – ٨٠ = ٢°م

وبالتالي يمكننا إيجاد المولارية (m) .

$$m = 2 / 1.22 = 1.693$$

ومن الملاحظ أن المحلول قد تشبع بالمادة العضوية وأصبح الأكثر لذا يعتبر مذيب وليس مذاب وبتطبيق العلاقة :

$$\ln \chi_2 = \frac{-\Delta H_f}{R}\left[\frac{1}{T_{So}} - \frac{1}{T_S}\right]$$

$$\ln \chi_2 = \frac{-\Delta H}{8.314}\left[\frac{1}{353} - \frac{1}{434}\right]$$

$$\ln \chi_2 = \frac{-\Delta H}{8.314}\left[\frac{81}{353 \times 434}\right]$$

ولحساب الكسر المولي لـ 46 × $\ln \chi_2 = \frac{1.64}{(1.64 + 1000)}$

حيث ٤٦ تمثل وزن الجزيئي للكحول

$$\chi_2 = 0.0753$$

∴ بالتعويض فى المعادلة

$$\log 0.0753 = \frac{-\Delta H_f}{2.303 \times 8.314}\left[\frac{81}{353 \times 434}\right]$$

$$\therefore \Delta H_f = 43.070 \text{ k j.}$$

٩ – ٣.٣ مول من كلوريد البوتاسيوم مذابة فى ١٠٠٠ جرام من الماء وفي حالة اتزان عند – ١٠° م . أوجد نشاطية الماء فى المحلول إذا علمت ان حرارة الإنصهار للجليد عند صفر مئوي ٥٩٦٥ جول/مول .

الحل

من العلاقة

$$\frac{d \ln a}{dT} = \frac{-\Delta H_f}{RT^2}$$

أى أن

$$\int_{\ln a=1}^{\ln a_o} d \ln a = \frac{\Delta H_f}{R} \int_{273-10}^{273} \left[\frac{-dT}{T^2}\right]$$

وحيث ان $\ln a_o = 0$

$$-\ln a_1 = \frac{-\Delta H_f}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

$$- \log a_1 = \frac{-5965}{2.303 \times 8.314} \left[\frac{-10}{273 \times 263} \right]$$

$$= 0.04338$$

$$a_1 = 0.9049$$

١٠ – أحسب مقدار الضغط الأسموزي لمحلول يحتوي على ٣٩ جرام/ لتر من الماء عند درجة حرارة ٢٥° م . [المذاب – الجلوكوز] .

الحل

قانون الضغط الأسموزي $\pi = CRT$

$$C = \frac{39}{180} \text{mole}$$

$$\therefore \ \pi = 0.082 \times \frac{39}{180} \times 298$$

$$\pi = 5.3 \text{ atm}$$

١١ – يتجمد النفثالين في مذيب عضوي عند درجة حرارة ٧,٤ ° م ويغلي عند درجة حرارة ١٤٧م° . اذا علم ان درجة حرارة لذوبان المذيب ١٦°م ، ودرجة الغليان ١٣٨°م . حرارة الانصهار للتصعيد ٥٣,٥ ك جول / مول عند واحد ضغط جو . فما هي حرارة الانصهار والتبخر للمذيب والكسر المولي للنفثالين في المحلول .

الحل

من العلاقة . على حسب المحلول مركز على أساس عدم التخفيف

$$- \log \chi_2 = \frac{-\Delta H_f}{R\, 2.303} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] =$$

$$= \frac{-\Delta H_V}{R\, 2.303} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_V} \right]$$

$$\frac{\Delta H_f}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] = \frac{\Delta H_V}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_V} \right]$$

$$\Delta H_f \left[\frac{8.6}{280.5 \times 289}\right] = \Delta H_V \left[\frac{9}{411 \times 420}\right]$$

$$\therefore \ \Delta H_V \quad = 2.03 \ \Delta H_f$$

وحرارة التصعيد للإنصهار

$$\Delta H_S \ = \Delta H_V \ + \Delta H_f \ = \ 53.5$$

$$= 2.03 \ \Delta H_f + \Delta H_f = 53.5$$

$$= 3.03 \ H_f = 53.5$$

$$\therefore \ \Delta H_f \ = \frac{53.5}{3.03} = 17.7 \text{ k j mole}^{-1}$$

ولإيجاد الكسر المولى للمذيب

$$-\ln \chi_1 \ = \left(\frac{17.7}{8.314}\right)\left(\frac{8.6}{280 \times 289}\right) = 0.226$$

$$= 0.7977$$

وبما ان $\chi_1 = 0.7977$ فإن χ_2

$$\chi_2 \quad = 1 - 0.7977 = 0.202$$

مسائل محلولة

على الكهربية

١ – اكتب معادلات التفاعلات في هذه الخلية :

$$Pt / Fe^{+3} , Fe^{+2} \parallel Sn^{+4} , Sn^{+2} / Pt$$

ثم اكتب تفاعلات أنصاف هذه الخلية الكهروكيميائية

الحل

$$2 Fe^{+2} + Sn^{+4} \rightleftharpoons 2 Fe^{+3} + Sn^{+2}$$

وأما تفاعل أنصاف الخلية كما يلي :

$Sn^{+4} + 2 e^- \longrightarrow Sn^{+2}$ ناحية اليمين

$2Fe^{+3} + 2 e^- \longrightarrow Fe^{+2}$ ناحية اليسار

٢ – عملية اختزال لأيون الكوبلتيك CO^{+3} بواسطة غاز الهيدروجين الى أيون كلوبلت CO^{+2} .

الحل

التفاعل يمكن كتابته على هذه الصورة

$$Co^{+3} + ½ H_2 \rightleftharpoons Co^{+2} + H^+$$

وعليه فمن الملاحظ أن عملية الاختزال ستتم على الناحية اليمين (عملية الاختزال)

و على الجانب الآخر من الخلية (عملية التأكسد) وعليه .

$$Pt / H^+ , ½ H_2 \parallel Co^{+3} , Co^{+2} / Pt$$

٣ – احسب قيمة (e.m.f) القياسية E^o للخلية .

$$Pt / H^+ , ½ H_2 \parallel Fe^{+2} , Fe^{+2} / Pt$$

مع العلم : قيمة E^o لنصف الخلية $Fe^{+3}, Fe^{+2}/Pt$ هي ٠,٧٧ فولت ، وصفر فولت للناحية الأخرى .

الحل

$$E^o_{Cell} = E^o_r - E_L = 0.77 - 0 = 0.77 \text{ volt}$$

وباستخدام قانون علاقة الطاقة الحرة ΔG^o والطاقة الداخلية للخلية . نجدها سالبة مما يدل على أن سريان الخلية يسير بصورة تلقائية فى اتجاه اختزال الحديديك الى حديدوز كما يلي :

$$\Delta G^o = -nFE^o$$

وعليه $\frac{1}{2}H^+ + Fe^{+3} \longrightarrow H^+ + Fe^{+2}$

٤ – اكتب المعادلات الخاصة بكل من : تفاعلات الأقطاب ، التغير الحاصل فى الخلية تبعا لانتقال الأيدروجين ثم التفاعل التام للخلية . ثم احسب قيمة القوة الدافعة الكهربية (E) للخلية عند ٢٠°م الآتية .

$$Hg / Hg_2Cl_{2(S)},\ HCl\ (0.01\ m)\ ||\ HCl\ (0.1\ m),\ Hg_2\ Cl_{2(g)} / Hg$$

الحل

أولا : تفاعل الأقطاب :

عند القطب الكاثود $Hg + 2Cl^-\ (0.01\ m) \longrightarrow Hg_2Cl_2 + 2e^-$

عند القطب الأنود $Hg_2Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-\ (0.1\ m) + 2Hg$

وعليه فإن التفاعل الناشئ عن انتقال الهيدروجين هو :

$$2H+\ (0.01\ m) \rightleftharpoons 2H^+\ (0.1\ m)$$

تفاعل الخلية التام هو

$$2H^+\ (0.01\ m) + 2\ Cl^-\ (0.01\ m) \longrightarrow 2H^+\ (0.1\ m) + 2Cl^-\ (0.1\ m)$$

وبتطبيق معادل نرنست

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln\ \frac{(H^{+2})}{(H^{+2})} \times \frac{(Cl^{-2})}{(Cl^{-2})}$$

وبالتعويض فى المعادلة

$$E = 0 - \frac{0.05915}{2} \log\ \frac{(0.1)^4}{(0.01)^4}$$

$$= 0.118\ volt.$$

٥ – الخلية الكيميائية الاتية :

$$Ag / Ag_2SO_4 (0.02) \; || \; Cd\,SO_4 (0.016\ m) / Cd$$

كان نصف الجهد لها هو

$$Ag / Ag^+ = -0.8\ volt\ ,\ Cd/ Cd^{+2} = 0.4\ volt$$

عند ٢٥°م . احسب مما يلي قيم E^o , E لهذه الخلية عند نفس الدرجة ، اكتب معادلة التفاعل الخاصة بالقطبين الأنود والكاثود ثم اكتب المعادلة الكيميائية كاملة . وإذا كانت E^o لا تتغير مع درجة الحرارة وأيضا إذا كانت (E) اكبر أو أصغر أو لا تتغير عند درجة ٣٥°م .

الحل

لحساب (E) :

$$E = E^oAg/Ag^+ - E^o\,Cd / Cd^{+2} - \frac{2.303 \times 8.314}{2 \times 96500} \log \frac{(Ag^+)^2}{(Cd^{+2})}$$

$$= (-0.8 - 0.4) - \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{2 \times 96500} \log \frac{(0.04)^2}{(0.016)}$$

$$= -1.2 + 0.0295$$

$$E = -1.2 + 0.0295 = -1.17\ volt$$

وعليه فإن (E^o) هي

$$E^o = 0.8 - 0.4 = -1.2\ \ volt$$

وبالنسبة لتفاعل الأقطاب

تفاعل القطب الموجب (الكاثود) $2\,Ag \longrightarrow 2Ag^+ + 2\,e^-$

تفاعل القطب السالب (الأنــود) $Cd^{+2} + 2e \longrightarrow Cd$

وبالنسبة التفاعل التام هو :

$$2Ag + Cd^{+2}\ (0.016\ m) = 2\ Ag^+\ (0.04\ m) + Cd$$

وبالنسبة لعملية التوازن

$$\Delta G^o = -n\,F\,E^o$$

$$\Delta G^o = -R\,T\,\ln k$$

$$-nFE' = -RT \ln K$$

$$\log K = \frac{2 \times 96500 \times (-1.2)}{2.303 \times 8.314 \times 298.16} = -40.568$$

$$K = -2.703 \times 10^{-41}$$

٦ – عين مقدار (e.m.f) للخلية الآتية عند درجة حرارة ٢٥°م

$$Ag / AgCl\ (0.1\ M\ KCl) \ \vdots\ kNO_3 \vdots\ 0.1\ M\ AgNO_3 \mid Ag$$

إذا علم أن حاصل الإذابة لكلوريد الفضة ١,٥٦ × ١٠^-١٠ . وكان معامل النشاطية Activity coefficient لكل من نترات الفضة ، كلوريد البوتاسيوم ٠,٧٣٤ و ٠,٧٧ لمحلول ٠,١ ع .

الحل

تعتبر هذه خلية من خلايا التركيز وبدون انتقال المحاليل ، وعليه تكون اقطابها عكسية نسبة الى ايون الفضة المشترك وعليه فإن القوة الدافعة الكهربية هي :

$$E = \frac{2.303RT}{n = 1 \times F} \log a_2 / a_1$$

وأن $a_2 = 0.734 \times 0.1$ ، بينما (a_1) يستدل عليها من المعادلة الحاصل بحاصل الاذابة $(a_{Ag^+} = a_1)$.

$$K_{(s)} = a_{Ag^+} a_{Cl^-} = a_1 \times 0.1 \times 0.77 = 1.56 \times 10^{-10}$$

$$\therefore a_1 = 20.20 \times 10^{-10} \text{ molar}$$

ويمكن اهمال أيون الكلوريد لملح الفضة المشترك

$$\nu_+ = \nu_- = \nu_\pm$$

حيث ν = تمثل معامل النشاطية

وبالتعويض بالقيم المعطاه نحصل على (E) من المعادلة السابقة

$$E = \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{96500} \log \frac{0.1 \times 0.734}{20.26 \times 10^{-10}}$$

$$E = 0.264 \text{ volt}$$

٧ – خلية مكونة من :

$$Au / AuI_{(S)} \therefore HI (M), H_2 (1 atm) / Pt$$

عين كل من ١ – التفاعل المصاحب لكل من القطب الموجب والسالب ، وكذلك تفاعل الخلية التام ، ٢ – معامل النشاطية لتركيز ٣ مولار من يدأ . إذا علم أن (E) عند ٣ مولار قيمتها – ٠,٤١ فولت ، وعند تركيز ١٠$^{-4}$ مولار تصبح قيمتها – ٠,٩٧ فولت وأيضا مقدار حاصل الإذابة لملح AuI إذا كانت E^o لهذا التفاعل $Au \longrightarrow Au^+ + e$ قيمتها – ١,٦٨ فولت . عند درجة حرارة ٢٥°م.

الحل

التفاعل المصاحب للقطب الموجب

$$Au + I^- (M) = Au\,I + e$$

وبالنسبة للقطب السالب

$$H^+ (M) + e^- = ½\,H_2$$

وبالنسبة للتفاعل التام للخلية

$$Au + H^+ (M) + I^- (M) = Au\,I + ½\,H_2$$

ومن معادلة نيرنست يمكن معرفة E

$$E = E^o - 0.059 \log \frac{1}{[M^+][I^-]} - 0.059 \log \frac{1}{(\nu_{H^+})(\nu_{I^-})}$$

$$-E^o = -E + 0.118 \log (M) + 0.118 \log \nu_\pm$$

$$= -(-0.97) + 0.118 \log 10^{-4} = -(0.41) + 0.118 \log 3 + 0.118 \log \gamma \pm$$

$$\therefore \log \gamma \pm = 0.0316 / 0.118$$

$$\gamma \pm = 1.856$$

وبالنسبة لمقدار حاصل الاذابة وبتطبيق قانون نيرتست

$$E = -1.68 - 0.059 \log \frac{[Au^+]}{10^{-4}}$$

$$E = -1.68 = 0.059 \log \frac{k_{sp}}{10^{-4} \times 10^{-4}}$$

ويرجع هذا التعويض إلي أن

$$(Au^+) = k_{SP} / (I^-) \quad , \quad k_{SP} / 10^{-8} = 10^{-12}$$

$$\therefore\ k_{SP} = 10^{-20}$$

٨ – تفاعل خلية لها قيمة (e.m.f) – E^o تساوي ٠,٢٦٧٦ فولت عند ٢٥°م فـإذا كـانت معامل تغير القوة الدافعـة الكهربـية (E^o) مع الحلـــــــرارة أى ($\partial E^o/\partial T$) قيمتها ٣,١٩ × ١٠^-٤ فولـت/ م° أوجـد قيمـة ΔH^o ، ΔG^o ، ΔS^o اذا علــم أن الخليــة تفاعلها هي:

$$Hg_2Cl_{2(S)} + H_2\ (1\ atm) = 2Hg + 2H^+\ (a = 1)\ 2Cl^-\ (a = 1)$$

الحلـــــ

التغير فى عدد المولات لهذا التفاعل يساوي ٢

$$\Delta G^o = -n F E^o$$

$$= -2 \times 96500 \times 0.2676$$

$$= -51.65\ k\,j$$

وبالنسبة لحساب قيمة ΔH^o . أنظر الى هذه العلاقة

$$\Delta H^o = -nf \left[E^o - T\left(\frac{\partial E^o}{\partial T}\right)_P \right]$$

$$\therefore\ \Delta H^o = -2 \times 96500\ [0.2676 + 298 \times 3.19 \times 10^{-4}]$$

$$= -69.993\ k\,j\,/^oK$$

وعلى اى حال فإن ΔS^o تعطي بهذه العلاقة :

$$\Delta S^o = -nf \left(\frac{\partial E^o}{\partial T}\right)_P$$

$$= 2 \times 96500\ (-3.19 \times 10^{-4}]$$

$$= 61.567\ k\,j\ mole$$

٩ – ماهو تفاعل الخلية الاتية :

$$- Zn / Zn^{2+} / Fe^{3+} \parallel Fe^{2+} / Pt +$$

إذا علمت ان القوة الدافعة الكهربية (e.m.f) لهـذه الخليـة هـي ١,٥٣ فولـت عنـد ٢٥°م وإذا كانت القوة الدافعة الكهربية تصبح ١,٥٥ فولت عند ٥٠م°.

ب – أحسب قيمة كل من ΔH^{o} ، ΔG^{o} ، ΔS^{o} .

الحل

التفاعل التام لهذه الخلية

$$Zn + 2Fe^{3+} \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,Fe^{2+}$$

وعند حساب الدوال الثيروموديناميكية أولا الطاقـة الحـرة ΔG^{o} مـن هـذه العلاقـة البسيطة

$$\Delta G^{o} = -nf\,E^{o}$$

$$\Delta G^{o} = -2 \times 96500 \times 1.53 = -295.3\ kj / mole$$

ولا ننسى يجب معرفة المعامل الخاص بدرجة الحرارة لإيجاد القيم ΔS^{o} أو ΔH^{o} وهي $\left(\frac{\partial E^{o}}{\partial T}\right)_P$. وكما أننا نفترض أن ΔH^{o} أو ΔS^{o} لايتغيران مع تغير الحرارة .

$$\left(\frac{\partial E^{o}}{\partial T}\right)_P = (1.55 - 1.53) / (50 - 25) = 8.0 \times 10^{-4}\ volt/K$$

وبالتعويض

$$\Delta S^{o} = -\left(\frac{\partial G^{o}}{\partial T}\right) = n\,F\left(\frac{\partial E^{o}}{\partial T}\right)$$

$$= 2 \times 96500 \times 8.0 \times 10^{-4} = 0.1544\ kj / mole$$

ولحساب ΔH^{o} فإنه يمكننا كتابة المعادلة الأتية

$$\Delta S^{o} = -\frac{\Delta H^{o} - \Delta G^{o}}{T}$$

$$\therefore\ \Delta H^{o} = -248\ kj / mole$$

١٠ – إذا علم ان قيمتا الجهد القياسي للخلية الآتية :

$$Pt / Sn^{+4} / Sn^{2+} \parallel Fe^{+2} \mid Fe^{+3} / Pt$$

هما ٠,٧٧ فولت و ٠,١٥ فولت على التوالي . فما هو التعبير الدال على ذلك ؟

الحل

لذلك يجب تعديل هذه الخلية على هذا النحو

$$Pt / Fe^{3+} . Fe^{2+} \parallel Sn^{4+} \; , \; Sn^{2+} / Pt$$

حيث ان القيمة ٠,١٥ أقل من ٠,٧٧ فولت عند درجة حرارة ٢٥°م ويكتب تفاعل الخلية على هذا النحو

$$2\,[Fe^{3+} + e] \longrightarrow 2\,[Fe^{2+}]$$
$$Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2e$$

وبالجمع

$$2\,Fe^{3+} + Sn^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

وعليه فإن ثابت الاتزان هو حاصل ضرب تركيز المواد الناتجة على حاصل ضرب تركيز المواد المتفاعلة كما يلي :

$$K = \frac{[Fe^{+2}]^2 \times [Sn^{+4}]}{[Fe^{+3}]^2 \times [Sn^{+2}]}$$

وبالتعويض فى المعادلة الاتية

$$E^\circ_{(r)} - E^\circ_{(\ell)} = \frac{2.303RT}{nF} \log K$$

$$0.77 - 0.16 = \frac{2.303 \times 8.314 \times 298.15}{2 \times 96500} \log K.$$

$$K = 9.139 \times 10^{20}$$

١١ – عين كل مما يلي:

١ – تفاعل كل من الأقطاب والخلية التام ، ٢ – قيمة E° عند درجة حرارة ٢٥°م . إذا علم أن قيمة e.m.f تساوي ٠,٩٢٤ فولت ، ٣ – إذا كانت ΔH لتفاعل هذه الخلية الآتية هو – ١٤٧ ك جول . احسب قيمة (E) عند ٣٥°م .

$$Pt / H_2\,(atm)\,,\, NaOH \parallel (m)\, HgO_{(s)} \mid Hg$$

الحل

تفاعل الكاثود (الموجب)

$$\tfrac{1}{2} H_2 + OH^-_{(m)} \longrightarrow H_2O + e^-$$

تفاعل الأنود (السالب)

$$\tfrac{1}{2} HgO + e^- + \tfrac{1}{2} H_2O \longrightarrow \tfrac{1}{2} Hg + OH^-_{(m)}$$

وبجمع المعادلتين ليعطيا التفاعل التام : كما يلي

$$\tfrac{1}{2} HgO + \tfrac{1}{2} H_2 = \tfrac{1}{2} Hg + \tfrac{1}{2} H_2O$$

ومن الملاحظ أن مواد هذه الخلية فى حالة نقية وعليه فإن

$$E^o = E = 0.924 \text{ volt}$$

وحيث أن ΔH = – ١٤٧ ك جول .

$$\therefore T\Delta S = \Delta H - \Delta G = \Delta H - (-n F E)$$

$$= -147 + (1 \times 96500 \times 0.924) / 1000$$

$$T\Delta S = -57.834 \text{ k j.}$$

$$\Delta S = \frac{-57.834}{298.15} = -0.19397 \text{ k joule}$$

ولحساب ΔG^o عند درجة ٣٥°م ايضا نستخدم هذه العلاقة

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$= -147 - (-0.19397 \times 308.15)$$

$$= -87.228 \text{ k j.}$$

وكذلك لحساب (E) عند ٣٥° تستخدم هذه العلاقة

$$\Delta G = -n F E$$

$$-87.228 \times 103 = -1 \times 96500 \times E$$

$$\therefore E = 0.9039 \text{ volt.}$$

ملاحظة هذه الأمثلة مكتوبة على النظام الأنجليزي :

١٢ – احسب عدد الجرامات من غاز الكلور التي يمكن أن تنتج بواسطة التحليل الكهربي لصهور (NaCl) . عند إمرار تيار شدته ١٠,٠ أمبير لمدة ٥ دقائق .

الحل

أولا : باستخدام هذه المعادلة

$$A\text{ mper} \times \text{time} = \text{coulombs}$$

$$10 \times 5\text{ min} \times 60 = 3000\text{ coulombs}$$

$$\therefore \frac{3000}{96.500}\ \frac{\text{coulombs}}{\text{coulombs / faradays}} = 0.0310\text{ faraday}$$

وعليه فإن تفاعل النصفي للخلية

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$$

وبالتالي لتكوين واحد مول من الكلور يتطلب بالتالي (٢) فاراداي . وبالتالي فإن ٠,٠٣١٠ فاراداي تنتج :

$$0.0311\text{ faraday} \times \frac{1\text{mole } Cl_2}{2\text{Faraday}} = 0.056\text{ mole of } Cl_2$$

$$0.0156\text{ mole } \times \frac{70.0\text{g of } Cl_2}{1\text{mole of } Cl_2} = 1.11\text{ gm of } Cl_2$$

١٣ – باستخدام الخلية الاتية :

$$\ominus\ Zn \mid Zn\,SO_4 \vdots \text{Salt bridge} \vdots Cu\,SO_4 \mid Cu\ \oplus$$

١ – اكتب تفاعلات أنصاف الخلية ، ٢ – احسب جهد الخلية عند ٢٥°م

الحل

تفاعل نصف الخلية (المصعد) – أكسدة – الأنود

$$Zn \longrightarrow Zn^{++} + 2e^- \ ;\ E^\circ = 0.7618\text{ V}$$

تفاعل نصف الخلية (المهبط) – اختزال – الكاثود

$$Cu^{++} + 2e^- \longrightarrow Cu \ ;\ E^\circ = 0.337\text{ V}$$

وتفاعل الخلية الكلي

$$Zn + Cu^{++} \rightleftharpoons Zn^{++} + Cu$$

وبالتالي قيمة الجهد الكلي للخلية

$$E^o = 0.7618 + 0.337 = 1.0988 \text{ Volt}$$

١٤ – ارسم الخلية التي يتم التفاعل بها على النحو التالي :

$$Zn + Pb^{++} \rightleftharpoons Sn^{++} + Pb$$

الحل

نصف التفاعل الخلية (المصعد) – الأنود – عملية أكسدة

$$Sn \longrightarrow Zn^{++} + 2e^-$$

تفاعل نصف الخلية (المهبط) – الكاثود – عملية إختزال

$$Pb^{++} + 2e^- \longrightarrow Pb$$

وعليه فإن الشكل لرسم الخلية هو

$$Sn \mid Sn^{++} \;\vdots \qquad \vdots\; Pb^{++} \mid Pb$$

١٥ – إحسب جهد الخلية وكذلك تفاعلاتها عند الأقطاب ثم احسب التغير فى الطاقة الحرة للخلية الآتية باستخدام القيم القياسية من الجدول المعد لذلك : [القوة الدافعة الكهربية].

$$Pt \mid Ti^{+}_{(a=1)} \,.\, Ti^{+++}_{(a=1)} \parallel Cl^{-}_{(a=1)} \mid Hg_2^{+} \quad \mid Hg$$

الحل

تفاعل نصف الخلية (المصعد) – الأنود – عملية الأكسدة

$$Ti^{+} \longrightarrow Ti^{+++} + 2e^- \;;\; E^o = -1.25 \text{ V}$$

وعند المهبط (الكاثود) – اختزال

$$Hg_2^{++} + 2e^- \longrightarrow 2Hg \;;\; E^o = +0.267 \text{ V}$$

إذا تفاعل الخلية الكلي

$$Ti^{+} + Hg_2^{+} \rightleftharpoons Ti^{+++} + 2Hg$$

ويكون الجهد الكلي للخلية هو

$$E^o = -1.25 + 0.267 = -0.983 \text{ V}$$

ويمكن حساب الطاقة الحرة من العلاقة

$$\Delta G = -n F E^{\circ} = (-2)(96.50)(-0.983)$$
$$= 189.719 \text{ j.}$$

١٦ – إحسب جهد الخلية الاتية (Zn / Zn^{++}) ، (Ag / Ag^{+}) . مع كتابة معادلة أنصاف الخلية وكذلك التفاعل الكلي للخلية . إذا علم أن الجهد القياسي للأقطاب $Ag / Ag^{+} = -0.799\ v$, $Zn / Zn^{++} = 0.763\ v$.

الحل

من الملاحظ أن جهد قطب الزنك اكثر إيجابية من جهد قطب الفضة وعليه فإن التأين يصبح من جانبة وتصبح عملية الاكسدة من ناحيته .

عملية الاكسدة $Zn \longrightarrow Zn^{++} + 2e^{-}$ (عامل مختزل)

وللفضة

عملية اختزال $Ag^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag$ (عامل مؤكسد)

ولتعادل المعادلة يضرب فى (٢) بالنسبة للفضة ويكون التفاعل الكلي للخلية

$$Zn + 2\,e^{-} + 2\,Ag^{+} \longrightarrow Zn^{++} + 2Ag + 2e^{-}$$

١٧ – إحسب التغير فى الطاقة الحرة عندما يتحلل من خلية أقطابها خارصين – نحاس جزئ جرامي من الخارصين مستعينا بالتفاعل الاتي :

$$Zn + Cu^{++} \rightleftharpoons Cu + Zn^{++} \quad (E = 1.1067\ v)$$

الحل

$$\Delta G = -n F E = -2 \times 96500 \times 1.107$$
$$= -213.651 \text{ k j / mole}$$
$$= \frac{213.651}{4.2} - = -50.869 \text{ k. cal/mole}$$

١٨ – ارسم الخلية التي تفاعلها هو :

$\frac{1}{2} Cu + \frac{1}{2} Cl_{2(gas)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} Cu^{++} + Cl^{-}_{a=1}$ ثم احسب الطاقة الحرة للخلية

الحل

عملية أكسدة $\frac{1}{2} Cu \longrightarrow \frac{1}{2}Cu^{++} + e^{-}$ $\quad E^{\circ} = -0.337\ V$

عملية اختزال $\frac{1}{2} Cl_2 + e^- \longrightarrow Cl^-$ $E^\circ = 1.360$

ملاحظة إذا كتبت التفاعلات على هذا الشكل فتكون الخلية هي :

$$Cu \ / \ Cu^{++}_{(a=1)} \ \vdots \qquad \vdots \ Cl^-_{a=1} \ | \ Cl_{2(g)} / Pt = 1 \ atm$$

فتكون E° الكلية هي

$$E^\circ = 0.337 + 1.360 = 1.023 \ v$$

وتكون الطاقة الحرة القياسية هي

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ = -1 \times 96500 \times 1.023$$

$$= -9819.5 \ j$$

١٩ – اذا كان رسم الخلية الاتية هو :

$$Cd / Cd^{++}_{a=1} \ \vdots \qquad \vdots \ I^-_{a=1} / I_2 / Pt$$

١ – اكتب تفاعل الخلية النصفي

٢ – التفاعل الكلي للخلية

٣ – احسب الجهد الكلي للخلية

٤ – واخيرا الطاقة الحرة

الحل

عملية اكسدة (anode) $Cd \longrightarrow Cd^{++} + 2e^-$ $E^\circ = 0.403 \ V$

عملية اختزال (Cathod) $I_{2(s)} + 2e^- \longrightarrow 2I^-$ $E^\circ = 0.535 \ V$

$$Cd + I_2 \rightleftharpoons Cd^{++} + 2I , \quad E^\circ = 0.938 \ V$$

ملاحظة : إذا كانت الخلية تعمل عند ٢٥°م والنشاطية = 1 (a = 1)

إذا الخلية فى الحالة القياسية

وعليه فإن جهد الخلية = الجهد القياسي وهو ٠,٩٣٨ فولت

٢٠ – إحسب ثابت الاتزان للتفاعل التالي :

$$MnO_4^- + 5Fe^{++} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{++} + 5\,Fe^{++} + 5H_2O$$

الحلـــــ

بالنسبة لتفاعل انصاف الخلية يتم كالتالي :

$$5Fe^{+++} + 5e^- \longrightarrow 5\,Fe^{++} \qquad E^\circ = 0.771 \text{ volt}$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{++} + 4H_2O \quad E^\circ = 1.51 \text{ volt}$$

وبذلك يمكن إيجاد ثابت الاتزان كما يلي :

$$\Delta E^\circ = (E_C^\circ - E_a^\circ) = \frac{RT}{nF} \ln K_{eq}$$

وبالتعويض

$$= (1.51 - 0.771) = \frac{8.314 \times 298}{5 \times 96.500} \times 2.303 \log K_{eq}$$

$$\log K_{eq} = 62.4915$$

$$\therefore K_{eq} = 3.1015 \times 10^{62}$$

٢١ – من الخلية الاتية :

$$Pt \mid H_2 \vdots HCl_{(a=1)} \vdots AgCl \mid Ag$$

احسب قيمة الطاقة الحــرة ΔG° ، الانثـالبي ΔH° ، الانـتروبي ΔS° إذا كـانت القوة الدافعة الكهربية للخلية هو ٠.٢٢٢٤ فولت عنـد درجـة حـرارة ٢٥°م . إذا علـم أن المعامل الحراري هو – ٠,٠٠٠٦٤٥ فولت/ درجة .

الحلـــــ

تفاعل أنصاف هو

$$AgCl + e^- \longrightarrow Ag^+ + Cl^- \quad \text{(Right electrode)}$$

$$\tfrac{1}{2} H_2 \rightleftharpoons H^+ + e^- \quad \text{(Lift electrode)}$$

إذا تفاعل الخلية الكلي

$$AgCl + \tfrac{1}{2} H_2 \rightleftharpoons H^+ + Ag^+ + Cl^-$$

$$\therefore \Delta G^\circ = -n F E^\circ = (-1)(96.50)(-0.2224)$$

$$= -21.460 \text{ k j.}$$

$$\Delta S^\circ = \left(\frac{\partial E^\circ}{dt}\right) = (1) \times 96500 \times -(0.000645$$

$$= -62.24 \text{ j / deg} = -0.06224 \text{ kj/deg}$$

وتكون

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ$$

$$\therefore \quad \Delta H^\circ = -21.460 + 298 \times -62.24 \times 10^{-3}$$

$$\Delta H^\circ = -40.007 \text{ k j.}$$

مسائل محلولة

على الكهربية والتوصيل الأيوني

١ – إذا كانت مقاومة خلية لمحلول من كلوريد البوتاسيوم تركيزه ٠,١ ع ومحلول من نترات الفضة تركيزها ٠,١ ع هما ٣٠٧,٦٢ أوم ، ٣٦٢,٦٥ أوم على الترتيب عند درجة حرارة ٢٥°م . وإذا كان التوصيل النوعي لكلوريد البوتاسيوم لنفس التركيز هو ٠,٠١٢٨٦ أوم$^{-1}$ سم$^{-1}$ عند نفس الدرجة من الحرارة . إحسب كل من ثابت الخلية، التوصيل النوعي المولاري لنترات الفضة . بفرض إهمال التوصيل النوعي للماء .

الحل

من القانون

$$r = \rho \frac{\ell}{A}, \quad = \frac{1}{k} \times \mu$$

حيث أن (r) – المقاومة ، ρ – المقاومة النوعية ، ℓ = طول الخلية ، A المساحة، k – التوصيل النوعي ، μ – ثابت الخلية إذا بالتعويض

$$307.62 = \frac{1}{0.01286} \times C$$

∴ ثابت الخلية هو $C = 3.9559\ cm^{-1}$

ولإيجاد التوصيل النوعي المولاري Λ لمحلول نترات الفضة من هذه العلاقة مع الأخذ فى الاعتبار ثابت الخلية . بالتعويض فى العلاقة الأولي فى حالة النترات

$$362.65 = \frac{1}{k} \times 3.9559$$

التوصيل النوعي $\therefore k = 0.010908$

ومن العلاقة

$$\Lambda = 10^3\ k / C$$

والتعويض فى المعادلة علما بأن C – التركيز لنترات الفضة

$$\Lambda = \frac{103 \times 0.010908}{0.1} = 109.08\ ohm^{-1}\ cm^2\ mole^{-1}$$

٢ – إذا كـان التوصيـل النوعـي لمحلـول مـن كلوريـد البوتاسـيوم تركـيزه ٠,١ ع هـو ٠,٠٣٨٢أوم$^{-1}$ سم$^{-1}$ ، 0.2 M HCl . أوجد قيمة التوصيل المولاري للأيـون H^+ إذا علم أن قيم K^+ , Ci هما ٧٤ ، ٧٦ على التوالي .

الحل

من القانون

$$k = \sum_i \frac{Ci\,\lambda}{1000}$$

وعند التعويض

$$0.0382 \times 1000 = 0.1 \times 74 + 0.3 \times 76 + 0.2 \times \lambda_{H^+}$$

$$\therefore \lambda_{H^+} = 40$$

٣ – خلية توصيل بها محلول ٠,٢ مولار من كلوريـد البوتاسـيوم مقاومتـها ٢٥٠ أوم عنـد درجة حرارة ٢٥^{o}م بينما محلول آخر مـن هيدروكسـيد الأمونيـوم تركـيزه ٦ × ١٠$^{-٥}$ مولار مقاومته ١٠ ٥ أوم . فـإذا وجـدت الاتصاليـة لكلوريـد البوتاسـيوم عنـد نفـس التركيز السـابق هـي ٠,٠٠٢٧٧ أوم$^{-1}$ سـم$^{-1}$ كمـا أن قيـم التوصيـل لكـل مـن أيـون الأمونيوم وأيون الهيدروكسيد هما ٧٣,٤ ، ١٩٨ على الـترتيب . احسـب كـل مـن ثابت الخلية، ودرجة التحلل لمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم السابق .

الحل

باستخدام العلاقة

$$\mu = k \times \rho$$

حيث (ρ) ، المقاومة ، k – التوصيل النوعي ، μ – ثابت الخلية وبالتعويض

$$\mu = 0.0277 \times 250 = 0.692\ cm^{-1}$$

ومن إيجاد قيمة [k] لنفس الخلية السابقة

$$k = \frac{0.692}{10^5}$$

وبالتعويض فى المعادلة لإيجاد التوصيل الظاهري

$$\Lambda_{app} = 1000\ k / C$$

$$\Lambda = \frac{1000 \times 0.692}{6 \times 10^{-5} \times 10^{+5}} = 115.340 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$$

وبالنسبة لنسبة التفكك لهيدروكسيد الأمونيوم (α)

$$\alpha = \frac{\Lambda}{73.4 + 198} = \frac{115.34}{271.4} = 0.42498$$

٤ – أوجد قيمة المقاومة النوعية لحمض البروبيونيك تركيزه ٠,١ مولار علما بأن قيم التوصيل عند التركيز لأيون الأيدروجين ٣٤٩٠٨ ولأيون البروبيونات ٣٥٠٨ وأن ثابت التفكك للحمض ١,٣٤ × ١٠$^{-٥}$ عند درجة حرارة ٢٥°م .

الحل

ثابت التفكك للحمض بالقانون – أوستفالد

$$k = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

وبما أن (α) صغيرة جدا يمكن إختصار العلاقة الى $k = \alpha^2 C$ إذا

$$\alpha^2 = k / c = \frac{1.34 \times 10^{-5}}{0.1} = 1.34 \times 10^{-4}$$

$$\alpha = 0.01157$$

وبالنسبة للتوصيل المولاري

$$\Lambda_o (C_2H_5CO_2H) = \lambda^o{}_{H^+} \lambda^o \, C_2H_5CO^-$$

$$= 349.8 + 35.8 = 385.6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

حيث Λ_o تعبر عن التوصيل المولاري النوعي عند مالا نهاية

ومن القانون

$$\Lambda = \frac{\Lambda}{\Lambda_o} \quad \text{or} \quad \Lambda = \alpha \Lambda_o$$

وبالتعويض

$$\Lambda = 385.6 \times 0.01157 = 4.47 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$$

وعليه فإن المقاومة النوعية يمكن إيجادها باستخدام العلاقة الآتية :

$$\rho = \frac{1}{k}$$

أولا : يجب إيجاد قيمة (k) ثابت الاتزان

$$\Lambda = 1000 \times k / C$$

$$k = 4.47 \times 0.1 / 1000 = 0.000447 \ ohm^{-1}\ cm^{2}\ mole^{-1}$$

وبالتعويض

$$\rho = {}^{1}/_{R} = {}^{1}/_{0.000447} = 2237.136$$

٥ – احسب اعداد النقل الأيوني لكل من أيون الهيدروجين وأيون الكلور لمحلول من كلوريد الهيدروجين فى خلية كهربية . فوجد أن محلول القطب المحب لأيون الكلور يحتوي على ٠,١٧٧ جرام من أيون الكلور قبل التحليل و٠,١٦٣ جرام بعد عملية التحليل . علما أنه قد تم ترسيب ٠,٢٥٠٨ جرام من الفضة ..

الحل

طبقا لقانون فاراداي . يتناسب التيار الكهربي فى خلية مع كمية المادة المترسبة من الفضة وعليه أيضا يتناسب مع أيون الكلور .

$$0.2508 \times \frac{35.5}{107.9} = 0.08251 \ gm$$

والنقص فى كمية الكلور بعد التحليل

0.014 gm = (بعد التحليل 0.163) – (0.177 قبل التحليل) .

وعليه فإن (t–) = مقدار النقص لأيون الكلور / كمية التيار التي تمر فى

$$t^{-} = \frac{0.014}{0.08252} = 0.17$$

وبالنسبة لأيون الأيدروجين

$$t^{+} + t^{-} = 1 \quad \therefore \ t^{+} = 1 - 0.17 = 0.83$$

٦ – خلية بها محلول تركيز ٠,١ مولار من $RuSO_4$ ، وقد استخدمت أقطاب من نفس المعدن . وقد وجد أن المحلول فى الناحية الموجبة للخلية بعد امرار التيار قد زيد بضعف ما تم فقده . اكتب تفاعل الخلية . ثم احسب مقدار أعداد الحمل الأيوني Ru^{2+} . علما بأن الوزن الجزيئي للكبريتات $SO_4^{=} = 96$ ، وللعنصر $Ru = 44$.

الحل

أولا : تفاعل الأقطاب (الموجب كما يلي)

$$Ru = Ru^{2+} + 2e^-$$

وبما أن المحلول قد ازداد بمقدرا الضعف فى القسم الموجب مقدار الفقد . وهـو مـا يعبر عنه بالفاراد (أنها تساوي ٢) . وعليه

$$\frac{44 \times 2}{140} = t^- \; ; (t^- + t^+) = (96 + 44) = 140$$

$$\therefore \; t^- (140) = 88$$

$$\therefore \; t^- = 0.628$$

وحيث أن $t^+ + t^- = 1$

$$\therefore \; t^+ = (1 - t^-) = 1 - .0628 = 0.37$$

للأيون الموجب .

٧ – إذا علم أن التوصيل لمحلول هو ٨٣,٥ أوم$^{-1}$ سم٢ . تركيزه ٠,١ عيـاري وإذا كـانت نسبة تفكك هذا الملح ٩٢٪ وكان اعداد الحمل لأيون الموجب ٠,٤٥ . أحسب مقـدار الانتقال لكل من أيوني الموجب والسالب .

الحل

التوصيل المولاري لمحلول معين يمكن كتابته كالتالي

$$\Lambda = \alpha F u_+ + \alpha F u_-$$

حيث (α) – التفكك ، F – الفاراداي ، u_-, u_+ يمثلان حركـة الأيـون الموجـب والسالب على التوالي .

وبالنسبة لقيمة التوصيل للأيون الموجب

$$\lambda_+ \quad = t^+ \times \Lambda$$

$$= 0.45 \times 83.5 = 37.575 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

وعليه بالنسبة للأيون السالب

$$\lambda_+ = t^+ \times \Lambda = 0.55 \times 83.5 = 45.925$$

وعند إيجاد قيمة الانتقال باستعمال هذه العلاقات

$\lambda_+ = u^+ \alpha F \quad , \quad \lambda_- = u^- / \alpha F$

اذا

$\lambda_+ = 37.575 / 0.92 \times 96500 = 4.232 \times 10^{-4}\ volt^{-1}\ cm^2\ s^{-1}$

$\lambda_- = 45.925 / 0.92 \times 96500 = 5.17 \times 10^{-4}\ volt^{-1}\ cm^2\ s^{-1}$

٨ – محلول من كلوريد الليثيوم تركيزه ٠,١ ع . أمرر تيار كهربي شدته واحد امبير فى خلية مقطعها ٢ سم^{٢} . احسب سرعة الأيون الموجب إذا علم أن التوصيل النوعي لكل من أيون الليثيوم وأيون الكلور على التوالي ٤٠ ، ٧٥ أوم$^{-١}$ سم^{٢} .

الحل

مكافئ واحد امبير لكل ثانية يمكن إيجاده على هذه الصورة

$$\frac{1}{96500} = 1.036 \times 10^{-5}\ \text{equiv. Sec}^{-1}.$$

إذا مقدار شدة التيار والتي يحملها أيون الليثيوم

$$40 / 115 \times 1.03 \times 10^{-5} = 3.6034 \times 10^{-6}\ \text{eq.sec}^{-1}.$$

ولحساب سرعة الأيونات من المعادلة وهي

شدة التيار = سرعة الأيونات × مكافئ التيار سم$^{-٣}$ × المساحة .

سرعة الأيونات = $\dfrac{\text{شدة التيار}}{\text{مكافئ التيار × المساحة}}$

$$\text{speed of current} = \frac{3.58 \times 10^{-6}}{0.1 \times 10^{-3} \times 2} = 1.8 \times 10^{-2}\ \text{cm sec}^{-1}$$

فهرس الكتاب



مطابع دار الطباعة والنشر الإسلامية/العاشر من رمضان/المنطقة الصناعية ب٢ تليفاكس : ٣٦٢٣١٣ - ٣٦٣٣١٤

Printed in Egypt by ISLAMIC PRINTING & PUBLISHING Co. Tel:. 015 / 363314 - 362313

مكتب القاهرة : مدينة نصر ١٢ ش ابن هانيء الأندلسي ت : ٤٠٣٨١٣٧ - تليفاكس : ٤٠١٧٠٥٣